

Cilt / Volume: 14, Sayı / Issue: 1

Mart / March, 2024

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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



FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of the Institute
of Science and Technology

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



Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Kısaltılmış Başlık: Iğdır Üniv. Fen Bil. Enst. Der.

Journal of the Institute of Science and Technology
Abbreviated Title: J. Inst. Sci. and Tech.

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

Basılı ISSN: 2146-0574

Elektronik ISSN: 2536-4618

Veri Tabanı / Indexed by

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

Sahibi / Owner

Doç. Dr. Ahmet TAN / Assoc. Dr. Ahmet TAN
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü / Graduate Education Institute Director

Baş Editör / Editor in Chief

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

Yardımcı Editörler / Associate Editors

Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT / Assoc. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY
Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI / Assoc. Prof. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI
Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK / Assist. Prof. Dr. Sevtap TIRINK

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Selahattin ÇELEBİ, *Physics*, University of Ottawa, Canada
Prof. Dr. Kağan KÖKTEN, *Field Crop*, Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Agricultural, Sivas, Türkiye
Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT, *Physics*, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
Prof. Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan
Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu Üniversitesi, Eskisehir, Türkiye
Prof. Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye
Doç. Dr. Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Isparta, Türkiye
Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia
Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, *Zootehni*, Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan

Yayın ve Mizanpaj Editörleri / Editorial Reviews and Layouts

Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KARACALI TUNÇ
Öğr. Gör. Dr. Adem AKDAĞ
Öğr. Gör. Rabia ACEMİOĞLU
Öğr. Gör. Cansu ÇOLAK
Öğr. Gör. Binnaz BOZKURT

Tasarım / Design

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

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

Mail address: fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDITÖRLER KURULU
NATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Ferhad MURADOĞLU, <i>Horticulture</i> Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, <i>Environmental Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, <i>Horticulture</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK, <i>Environmental Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mete YAĞANOĞLU, <i>Computer Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Adem KOÇYIĞIT, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Gültekin IŞIK, <i>Computer Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Kenan ÇİÇEK, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Ferhat BOZKURT, <i>Computer Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ERTAY, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge ÖZKÖK, <i>Computer Engineering</i> Erciyes University, Kayseri, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Said BOYBAY, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi İshak PACAL, <i>Computer Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Murat KARAKILIÇ, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, <i>Plant Protection</i> Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye	Doç. Dr. Seda TÜRK, <i>Industrial Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Hamid YILMAZ, <i>Industrial Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Doç. Dr. Fatih DADAŞOĞLU, <i>Plant Protection</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. İkram ORAK, <i>Physics</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Alime BAYINDIR EROL, <i>Plant Protection</i> Pamukkale University, Denizli, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Osman AĞAR, <i>Physics</i> Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT, <i>Physics</i> Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Harun GÜNEY, <i>Physics</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, <i>Biology</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, <i>Food Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hasan AKAN, <i>Biology</i> Harran University, Şanlıurfa, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, <i>Food Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Tülin GÜVEN GÖKMEN, <i>Biology</i> Çukurova University, Adana, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Yasemin ÇELEBİ SEZER, <i>Food Engineering</i> Uşak University, Uşak, Türkiye
Doç. Dr. Medeni AYKUT, <i>Biology</i> Dicle University, Diyarbakır, Türkiye	Doç. Dr. Mubin KOYUNCU, <i>Food Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Erhan ZEYTUN, <i>Biology</i> Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR, <i>Food Engineering</i> Ağrı İbrahim Çeçen University, Ağrı, Türkiye
Doç. Dr. Arzu ÜNAL, <i>Biology</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Öğr. Dr. Hacer AKPOLAT, <i>Food Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Emel DIRAZ YILDIRIM, <i>Biology</i> Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Türkiye	Doç. Dr. Menekşe BULUT, <i>Food Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, <i>Biology</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, <i>Civil Engineering</i> Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hakan KİBAR, <i>Biosystem Engineering</i> Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Prof. Dr. Rıza POLAT, <i>Civil Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Sefa ALTİKAT, <i>Biosystem Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, <i>Civil Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK, <i>Environmental Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Prof. Dr. Alper NUHOĞLU, <i>Environmental Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN, <i>Chemistry</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Hülya ÖZKOÇ, <i>Environmental Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. Fatma Zerrin SALTAN, <i>Chemistry</i> Anadolu University, Eskişehir, Türkiye
Doç. Dr. Züleyha REÇBER, <i>Environmental Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Ercan BURSAL, <i>Chemistry</i> Muş Alparslan University, Muş, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Prof. Dr. Hasan KOTAN, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Bursa Technical University, Bursa, Türkiye
Doç. Dr. Fikret TÜRKAN, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, <i>Forestry Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mesut IŞIK, <i>Chemistry</i> Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Haydar KILIÇ, <i>Chemistry</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Can Ali AĞCA, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Adnan ÇETİN, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Hasan SAYGILI, <i>Chemistry</i> Mus Alparslan University, Mus, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Barış EREN, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Cüneyt ÇAĞLAYAN, <i>Chemistry</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TÜLEK, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Velid UNSAL, <i>Chemistry</i> Mardin Artuklu University, Mardin, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Akif IRMAK, <i>Landscape Architecture</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan BALCI, <i>Chemistry</i> Gümüşhane University, Gümüşhane, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL BULUT, <i>Landscape Architecture</i> Kırkkale University, Kırkkale, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Servet AŞKIN, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, <i>Fisheries</i> Ankara University, Ankara, Türkiye
Doç. Dr. Uğur GÜLLER, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Alihsan ŞEKERTEKİN, <i>Map Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Zeynep Şilan TURHAN, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, <i>Agricultural Economy</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KAZANCIOĞLU, <i>Chemistry</i> Kilis 7 Aralık University, Kilis, Türkiye	Doç. Dr. Bengü EVEREST, <i>Agricultural Economy</i> Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Adem RÜZGAR, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Tuba ALBAYRAK, <i>Agricultural Economy</i> Bozok University, Yozgat, Türkiye
Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Selime CANAN, <i>Agricultural Economy</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI, <i>Chemistry</i> İstanbul University, İstanbul, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kasım ŞAHİN, <i>Farming Economy</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ, <i>Chemistry</i> İstanbul University, İstanbul, Türkiye	Prof. Dr. Bilal KESKİN, <i>Field Crops</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Alime ÇITAK, <i>Chemistry Engineering</i> Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, Türkiye	Prof. Dr. Süleyman TEMEL, <i>Field Crops</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Selçuk EKİCİ, <i>Mechanical Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT, <i>Field Crops</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Doç. Dr. Mahir UZUN, <i>Mechanical Engineering</i> İnönü University, Malatya, Türkiye	Prof. Dr. Ali Rıza DEMİRKIRAN, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, <i>Mechanical Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Adem GÜNEŞ, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Erciyes University, Kayseri, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Raci AYDIN, <i>Mechanical Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Serdar SARI, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Serpil HALICI, <i>Mathematics</i> Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Doç. Dr. Mücahit KARAOĞLU, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Aynur ŞAHİN, <i>Mathematics</i> Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Doç. Dr. Ali İhsan ATALAY, <i>Animal Science</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Alkan ÖZKAN, <i>Mathematics</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. İsa YILMAZ, <i>Animal Science</i> Muş Alparslan University, Muş, Türkiye
Doç. Dr. Lokman BİLEN, <i>Mathematics</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Ali Vaiz GARİPOĞLU, <i>Animal Science</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Dr. Ahmet Burçin BATIBAY, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK, <i>Animal Science</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Mehmet KURU, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, <i>Mathematic</i> Lahore University, Lahore, Pakistan	Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, <i>Food and Nutrition</i> Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic
Prof. Dr. Çetin Kaya KOÇ, <i>Computer Engineering</i> University of California, Santa Barbara	Prof. Dr. Tan YANWEN, <i>Economics</i> South China Agricultural University, Guangzhou, China
Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, <i>Agri. Biotechnology</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Prof. Dr. Zafar IQBAL, <i>Veterinary Science</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Abdul WAHID, <i>Department of Botany</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, <i>Dep. of Bus. Admin.</i> Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
Prof. Dr. Khalid JAVED, <i>Dep. of Livestock Prod.</i> University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan	Dr. Reza ABDİ, <i>Physics</i> University of Bonab, İran
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, <i>Forestry</i> Beijing Forestry University, China	Dr. Mahdi HOSSEINI, <i>Civil Engineering</i> Nanjing Forestry University, China
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, <i>Chemistry</i> Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan	Dr. Snezana ANDJELKOVIC, <i>Forage Crops</i> Institute for Forage Crops (IFC), Krusevac, Republic of Serbia
Prof. Dr. Afsun SUJAYEV, <i>Chemistry</i> Institute of Additive Chemistry of the ANAS, Azerbaijan	Dr. Abdul WAHEED, <i>Animal Science</i> Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, <i>Food Science and Technology</i> Free University of Bozen, Bolzano, Italy	Dr. Ferhat ABBAS, <i>Vet- Animal Science, CASVAB</i> University of Balochistan, Balochistan, Pakistan
Dr. Naveen KUMAR, <i>Horticulture</i> University of Florida, Florida, USA	Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, <i>Zootekni</i> Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan
Dr. Mohamad Mazen HAMOUD-AGHA, <i>Microbiology</i> Institut Polytechnique UniLaSalle, Beauvais, France	Assoc. Prof. Dr. Lilong XIONG, <i>Chemistry</i> Xi'an Jiaotong University, Beilin, Xi'An, Shaanxi, China
Dr. Neciah DORH, <i>Electrical Engineering</i> University of Bristol, Bristol, United Kingdom	

DİL EDİTÖRLERİ
LANGUAGE CONSULTANTS

İSTATİSTİK EDİTÖRLERİ
STATISTICS CONSULTANTS

Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK İğdır University İğdır, Türkiye
Öğr. Gör. Barış YILDIZ İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Samet Hasan ABACI Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Öğr. Gör. Gökhan YIDIRIM İğdır University, İğdır, Türkiye	

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)
YAYIN İLKELERİ

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

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

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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Bahçe Bitkileri/ Horticulture

Araştırma Makalesi / Research Article

Effects of Different IBA (Indole-3-Butyric Acid) Doses and Leaf Presence on Rooting of Tea [(*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) Hardwood Cuttings
Çay [(*Camellia Sinensis* (L.) O. Kuntze] Odun Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı IBA (Indol-3-Bütirik Asit) Dozlarının ve Yaprak Varlığının Etkileri
Mehmet Zahit AYDIN, Özgün KALKIŞIM

1

Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Enhance or Leave It: An Investigation of the Image Enhancement in Small Object Detection in Aerial Images
Alpay TEKİN, Ahmet Selman BOZKIR

8

Bitki Koruma / Plant Protection

Araştırma Makalesi / Research Article

Performance of Some Organic Mulch Materials for Weed Suppression, Soil Conditions and Yield in *Capsicum annuum* L. Cultivation
Ramazan GÜRBÜZ, Mehmet Hakkı ALMA, Harun ALTEKİN, Cemal TÜLEK

18

Araştırma Makalesi / Research Article

Use of Spectral Ratio Technique in Monitoring Yellow Rust Disease Using Hyperspectral Data in Wheat
Buğday'da Hiperspektral Veriler Kullanılarak Sarı Pas Hastalığının İzlenmesinde Spektral Oranlama Tekniğinin Kullanımı
Metin AYDOĞDU, Kadir AKAN

39

Biyoloji / Biology

Araştırma Makalesi / Research Article

Mycorrhizal diversity in *Spiranthes spiralis* (L.) Chevall
Spiranthes spiralis (L.) Chevall'de mikorizal çeşitlilik
Vildan AKIN MUTLU, İbrahim ÖZKOÇ

52

Araştırma Makalesi / Research Article

Proliferative Effect of Gum Tragacanth on Different Cancer Cells
Kitre Sakızının Farklı Kanser Hücreleri Üzerine Proliferatif Etkisi
Sevgi IRTEGUN KANDEMİR, Israt JAHAN, Fatma TEKE

66

Araştırma Makalesi / Research Article

Examination of the Cytotoxic and Genotoxic Effects of A Tau-fluvalinate-containing Insecticide Using *Allium* Test
Tau-fluvalinat İçerikli Bir İnsektisitinin Sitotoksik ve Genotoksik Etkilerinin *Allium* Testi Kullanılarak İncelenmesi
Pınar İLİ

75

Araştırma Makalesi / Research Article

Fatty acids, Vitamins and Antioxidant Properties of *Cladophora fracta* var. *intricata*
Cladophora fracta var. *intricata*'nın Yağ Asitleri, Vitamin ve Antioksidan Özellikleri
Tuğba DEMİRİZ YÜCER, Köksal PABUÇCU

87

Araştırma Makalesi / Research Article

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria
Yalçın KARAGÖZ, Kenan KARAGÖZ

96

Araştırma Makalesi / Research Article

Anticancer Activities of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnONPs) Synthesized from *Mentha longifolia* L. Leaf Extract
Polat İPEK, Mehmet Fırat BARAN, Abdülkerim HATİPOĞLU, Ayşe BARAN

107

Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Nickel (II) Removal in Metal Coating Wastewater Using Graphene Oxide as an Adsorbent
Adsorbent Olarak Grafen Oksit Kullanılarak Metal Kaplama Atıksuyunda Nikel (II) Giderimi
Andaç AKDEMİR, Funda Cemre KILIÇ

115

Araştırma Makalesi / Research Article

Assessment of the Implementation of Zero Waste Management System in a Public Institution
Bir Kamu Kurumunda Sıfır Atık Yönetim Sistemi Uygulamasının Değerlendirilmesi
Nilüfer ÜLGÜDÜR, Merve AYDEMİR, Emine MALKOÇ

125

Araştırma Makalesi / Research Article

Examining University Students' Environmental Literacy in Terms of Different Variables: The Case of Sivas Cumhuriyet University
Üniversite Öğrencilerinin Çevre Okuryazarlıklarının Farklı Değişkenler Açısından İncelenmesi: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Örneği
Sayiter YILDIZ, Buse OLGAC

140

Araştırma Makalesi / Research Article

Bemacid Blue Removal by Co⁺²/Chlorine Advanced Oxidation Process, Detection of Reactive Radicals and Kinetic Studies
Co⁺²/Klor İleri Oksidasyon Prosesi Vasıtasıyla Bemacid Blue Giderimi, Reaktif Radikallerin Tespiti ve Kinetik Çalışmalar
Mehmet TÜRKYILMAZ

156

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Polarization Insensitive and Thin Metamaterial Absorber Performed in High-Frequency 5G Bands
Seher Şeyma ARSLAN MADAK, Ahmet TEBER, Ramazan TOPKAYA

168

Fizik / Physics

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effects of Surface Oxidation and H-Termination Processes Applied to Si Using Electrolytic Hydrogen Peroxide Solution to The Produced Cu/p-Si Schottky Contact Parameters
Cabir TEMİRCİ, Qudama ALİ HUSSEİN, Reşit ÖZMENTEŞ, Abuzer YAMAN

182

Araştırma Makalesi / Research Article

Effect of Annealing Process on Structural and Optical Properties of Cu₃SnS₄ Thin Films Obtained by SILAR Technique
Tavlama İşleminin SILAR Tekniğiyle Elde Edilen Cu₃SnS₄ İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi
Aykut ASTAM, Cemal ÇETİN

199

Araştırma Makalesi / Research Article

Efficient Energy Level Calculations in InP 2D-Quantum Box with Two Distinct Potentials Using the Sparse Numerov Method
Fatih KOÇ

209

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study
Alpaslan BAYRAKDAR

219

Araştırma Makalesi / Research Article

Assessment of Radioactivity Levels and Associated Health Hazards in Shore Sediments and Soils Along the Coastline of the Tunca River (Edirne-Turkey)
Tunca Nehri (Edirne-Türkiye) Kıyı Şeridi Boyunca Sediment ve Topraklardaki Radyoaktivite Seviyelerinin ve İlgili Sağlık Tehlikelerinin Değerlendirilmesi
Selin ÖZDEN, Serpil AKÖZCAN PEHLİVANOĞLU

231

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Optimization of Gluten-Free Semolina Dessert (Revani) Formulation Including Different Flours: Response Surface Methodology
Enes KAVRUT, Bayram YURT

244

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effects of Using Exopolysaccharides Obtained from Whey as Stabilizers on Some Physical, Sensorial and Microbiological Properties of Ice Cream
Peynir Altı Suyunda Üretilen Ekzopolisakkaritlerin Stabilizatör Olarak Kullanımının Dondurmanın Bazı Fiziksel, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkileri
İbrahim ALTUN

257

Derleme Makalesi / Review Article

Use of Herbal Extracts in Edible Film and Coatings
Bitkisel Ekstraktlarının Yenilebilir Film ve Kaplamalarda Kullanımı
Esra PEKDOĞAN, Ebru AKKEMİK, Bülent HALLAÇ

271

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Flexural Capacities of Warped Axis Standard Steel Profiles
Çarpık Eksenli Standart Çelik Profillerin Eğilme Kapasitelerinin İncelenmesi
Mahmut KILIÇ, Abdulkadir Cüneyt AYDIN, Mahyar MAALİ, Merve MAALİ

284

Araştırma Makalesi / Research Article

Developing An ITS Based Solution Proposal for Confusion Problems in Traffic During the Transition of Emergency Vehicles
Trafikte Acil Durum Müdahale Araçlarının Geçiş Esnasındaki Karmaşa Problemleri İçin AUS Tabanlı Bir Çözüm Önerisi
Geliştirilmesi

Metin Mutlu AYDIN, Mustafa Alptekin KELEŞ

294

Kimya / Chemistry

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis, Characterization, Thermal and Dielectric Properties of Amino Acid-Centered Coumarin and Chalcone Hybrid
Structures Via Click Reaction

Amino Asit Merkezli Kumarin ve Kalkon Grupları İçeren Hibrit Yapılarının Klık Reaksiyonu ile Sentezi, Karakterizasyonu,
Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Fatih BİRYAN, Eray ÇALIŞKAN, Kenan KORAN

312

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and Characterization of Novel Heteroarylacrylonitrile Derivatives Containing Pyrazole Scaffold
Abdullah BİÇER

326

Araştırma Makalesi / Research Article

Purification and Characterization of a New Thermostable Laccase from Bacillus licheniformis O12 Using One-Step Affinity
Chromatography and Its Potential for Decolorization

Bacillus licheniformis O12'den Yeni Bir Termostabil Lakkazın Tek Adım Afinitive Kromatografisi Kullanılarak Saflaştırılması,
Karakterizasyonu ve Renk Giderme Potansiyeli

Arzu ÖZTÜRK KESEBİR, Melda ŞİŞECİOĞLU, Ahmet ADIGÜZEL, Deryanur KILIÇ, Ömer İrfan KÜFREVİOĞLU

333

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis, Characterization and Thermal Studies of ONS Tridentate Schiff Base Ligand and Cu(II), Co(II) and Pt(IV) Complexes
Containing Pyrimidine Ring

Pirimidin Halkası İçeren ONS Tridentat Schiff Baz Ligand ve Cu(II), Co(II) ve Pt(IV) Komplekslerinin Sentezi,
Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları

İbrahim TAŞKIN, Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI, Mehmet SÖNMEZ

345

Araştırma Makalesi / Research Article

Molybdenum–Vanadium Oxide Clusters: Syntheses, Structures and Antibacterial Properties
Hülya AVCI ÖZBEK

356

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Design, Modeling and Free Vibration Analysis of a Mechanical Gyroscope
Bir Mekanik Jiroskopun Tasarımı, Modellenmesi ve Serbest Titreşim Analizi
İlyas KACAR

363

Araştırma Makalesi / Research Article

Experimental Investigation of the Effect of Using Safflower Methyl Ester-Jet A1 Blends on Engine Performance and Emissions
in Mini Jet Engine

Mustafa TAŞYÜREK, Soner ŞEN

377

Matematik / Mathematics

Araştırma Makalesi / Research Article

Modeling the Impact of Vaccination on Epidemic Disease Variants with Hospitalization: A Case Study for the COVID-19
Pandemic in Turkey

Cihan TAŞ, Rukiye KARA

390

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / Metallurgical and Materials

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Mechanical, Tribological and Microstructural Properties of Seaweed (Ecklonia Maxima) Added Polypropylene Composite
Deniz Yosunu (Ecklonia Maxima) Katkılı Polipropilen Kompozitinin Mekanik, Tribolojik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi
Münir TAŞDEMİR

403

Araştırma Makalesi / Research Article

Enhancing the Structural and Mechanical Properties of Ti-Zr Alloy through Boron Doping
Kürşat İÇİN, Sefa Emre SÜNBL, Raşit SEZER

412

Derleme Makalesi / Review Article

Effect of Fiber Usage and Mixture Parameters on Crack Development and Crack Control in Cement Based Composites: Review
Çimento Esaslı Kompozitlerde Çatlak Oluşumu ve Çatlak Kontrolünde Lif Kullanımının ve Karışım Parametrelerinin Etkisi:
Derleme
Berfin RAMAZANOĞLU, Necim KAYA

422

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

Araştırma Makalesi / Research Article

Characterization of Prokaryotic Diversity in Eber Lake through Metagenomic Analysis
Eber Gölü Prokaryotik Çeşitliliğinin Metagenomik Çalışmasıyla Karakterizasyonu
Fahri PAT, Sultan FİDAN PEDÜK, Neşe AKÇAY, Hatice Kübra KIZIL PAT, Ercan ARICAN

437

Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture

Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluation of Some Historical and Cultural Areas that Have an Important Place in Şanlıurfa Urban Texture in Terms of Xeriscape
Şanlıurfa Kent Dokusunda Önemli Yere Sahip Bazı Tarihi ve Kültürel Alanların Kurakçıl Peyzaj Açısından Değerlendirilmesi
Necmettin GÜR, Özgür KAHRAMAN

447

Tarla Bitkileri / Field Crops

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Different Inter-Row Spacings on Seed Yield and Components in Atriplex nitens Grown under Unsoiled and Rainfall Conditions
Gübresiz ve Yağış Koşulları Altında Yetiştirilen Atriplex nitens'de Farklı Sıra Aralıklarının Tohum Verim ve Verim Özelliklerine Etkisi
Süleyman TEMEL, Bilal KESKİN, Seda AKBAY TOHUMCU

458

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of the Effect of Poultry Ash Application on Agro Morphological and Quality Properties of Potato *Solanum tuberosum* L.)
Emre ÖZCAN, Yusuf ARSLAN, Berfin İŞLER

470

Derleme / Review Article

Effect The Cultural Applications on Cannabinoids in Hemp (*Cannabis sativa* L.)
Kenevirdeki (*Cannabis sativa* L.) Kültürel Uygulamaların Kannabinoidlerin Üzerine Etkisi
Mert ARSLANBAYRAK, Ali Kemal AYAN

483

Zootekni / Animal Science

Araştırma Makalesi / Research Article

Use of Deep Learning to Determine the Freshness of Egg
Hasan Alp ŞAHİN, Hasan ÖNDER

493

Araştırma Makalesi / Research Article

Kahramanmaraş İlinde Yetiştirilen Halep, Saanen, Şami ve Saanen*Halep Melezi Keçilerinin Döl Verim Özellikleri
Fertility Traits of Aleppo, Saanen, Shami and Saanen*Aleppo Genotype Goats Reared in Kahramanmaraş Province
Ali KAYGISIZ, Hatice KAHEVİCİ, Bilal ÇOKAKLI, Sinan BAŞ

501

Derleme / Review Article

Some General Comments on the Results for Sheep Breeding Researches at Atatürk University Farm
Yusuf VANLI, Ali KAYGISIZ

508

Atf İçin: Aydın, M. Z. ve Kalkışım, Ö. (2024). Çay [(*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze)] Odun Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı IBA (Indol-3-Bütirik Asit) Dozlarının ve Yaprak Varlığının Etkileri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 1-7.

To Cite: Aydın, M. Z. & Kalkışım, Ö. (2024). Effects of Different IBA (Indol-3-Butyric Acid) Doses and Leaf Presence on Rooting of Tea [(*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze)] Cuttings. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 1-7.

Çay [(*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze)] Odun Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı IBA (Indol-3-Bütirik Asit) Dozlarının ve Yaprak Varlığının Etkileri

Mehmet Zahit AYDIN^{1*}, Özgün KALKIŞIM²

Öne Çıkanlar:

- Odun çeliği
- Bitki gelişimi
- Bitki Köklenmesi

Anahtar Kelimeler:

- Çay
- Çelik
- Köklenme
- Indole-3-butyric acid (IBA)

ÖZET:

Bu çalışmanın amacı; çay bitkisinin vejetatif çoğaltma yöntemlerinden biri olan odun çelikleriyle çoğaltılması kapsamında, dinlenme döneminde yıllık sürgünlerden alınan odun çeliklerine 3 farklı Indole-3-Butyric Acid hormon dozlarının ve 2 farklı yaprak varlığının köklenme üzerine etkilerini araştırmaktır. Odun çelikleri diğer çelik tiplerine göre dinlenme dönemi boyunca daha geniş bir periyotta temin edilebilme imkânına sahiptir. Bu amaçla Rize ilinin Pazar ilçesinde bulunan çay bahçelerinden alınan odun çelikleri kullanılmıştır. Odun çeliklerine kontrol ve Indole-3-Butyric Acid'in üç farklı dozu (3000, 4000, 5000 ppm) uygulanmış ve ayrıca yarım yapraklı ve tam yapraklı iki farklı odun çeliği olacak şekilde uygulama yapılmıştır. Çalışma alt ısıtmasız perlit ortamlı beton yastıkların bulunduğu polycarbon serada yürütülmüştür. Çalışma tesadüf parsellerinde deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak planlanmıştır. Odun çeliklerinde en iyi sonuç, tam yapraklı odun çeliklerinin 3000 ppm dozunda Indole-3-Butyric Acid hormon uygulamasından elde edilmiştir. En yüksek köklenme oranı tam ve yarım yapraklı çeliklerde 3000 ppm Indole-3-Butyric Acid uygulamasında sırasıyla %70 ve %66.6; en düşük ise yarım yaprak 5000 ppm Indole-3-Butyric Acid uygulamasında %48.3 olarak bulunmuştur.

Tüm sonuçlar dikkate alındığında çay odun çeliklerinin köklenme ve kök gelişimi üzerine, 3000 ppm dozunda Indole-3-Butyric Acid hormonu uygulaması yapılan tam yapraklı odun çeliklerinin en iyi sonucu verdiği ve bu uygulamanın önerilebileceği kanaatine varılmıştır.

Effects of Different IBA (Indole-3-Butyric Acid) Doses and Leaf Presence on Rooting of Tea [(*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze)] Hardwood Cuttings

Highlights:

- Hardwood cutting
- Plant growth
- Plant rooting

Keywords:

- Tea
- Cutting
- Rooting
- Indole-3-butyric acid (IBA)

ABSTRACT:

The purpose of this study; within the scope of propagation of tea plant with hardwood cuttings, which is one of the vegetative propagation methods, the aim is to investigate the effects of 3 different Indole-3-Butyric Acid hormone doses and the presence of 2 different leaves on rooting on hardwood cuttings taken from annual shoots during the rest period. Hardwood cuttings have the opportunity to be supplied in a wider period during the compared to other cuttings types. For this purpose, hardwood cuttings taken from the tea orchards in Pazar district of Rize province were used. Control and three different doses of Indole-3-Butyric Acid (3000, 4000, 5000 ppm) were applied to hardwood cuttings, and also two different hardwood cuttings with half leaves and full leaves were applied. The study was carried out in a greenhouse with perlite environment concrete pads without bottom heating. The study was planned as three replications according to the factorial experimental design in randomized. The best results in hardwood cuttings were obtained from the application of 3000 ppm Indole-3-Butyric Acid hormone cuttings. The highest rooting rate was 70% and 66.6%, respectively, in the application of 3000 ppm Indole-3-Butyric Acid in whole and half-leaf cuttings; the lowest was found to be 48.3% in half leaf 5000 ppm Indole-3-Butyric Acid application.

Considering all the results, it was concluded that the full-leaf hardwood cuttings applied with 3000 ppm dose of Indole-3-Butyric Acid hormone on rooting and root development of tea hardwood cuttings gave the best results and this application can be recommended.

¹Mehmet Zahit AYDIN ([Orcid ID: 0000-0002-7833-521X](https://orcid.org/0000-0002-7833-521X)); Özgün KALKIŞIM ([Orcid ID: 0000-0002-6129-8539](https://orcid.org/0000-0002-6129-8539)), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Rize, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet Zahit AYDIN, e-mail: mehmetzahitaydin42@gmail.com

Makale 9-10 Mart 2022 tarihlerinde Kayseride'de düzenlenen "7. Uluslararası Erciyes Bilimsel Araştırmalar Kongresi" sözlü olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde yaygın olarak tüketilen çay ilk olarak Çin ve Hindistan'da kültüre alınmıştır. Yaprak ve tomurcukları işlenerek tüketilen çay bitkisi "çaygiller" (*Theacea*) familyasında ve yaprak dökmeyen endüstriyel tarım bitkisidir. Gürcistan'dan 1924 yılında getirilen tohumlarla başlatılan yetiştiricilik 1938 yılında düzenli bahçelerin kurulmasıyla devam etmiştir. İklim bakımından sıcak tropikal ve bol yağış alan bölgelerde yetiştiriciliği yapılan çay bitkisi ülkemizde Doğu Karadeniz Bölgesinde yayılım göstermiştir.

FAO istatistiklerine göre 2021 yılı dünya çay üretiminde 13.7 milyon ton ile Çin ilk sırada, 5.4 milyon ton üretim ile Hindistan 2. sırada, 2.3 milyon ton üretim ile Kenya 3. sırada yer almaktadır. Türkiye 1.4 milyon ton yaş çay üretimi ile 4. sırada yer almaktadır (FAO, 2021).

Çay sudan sonra dünyada en çok tercih edilen ürünler arasındadır. Dünyada ve ülkemizde geniş yetiştirme alanlarına sahip olan çayın tüketim alışkanlığı giderek artmaktadır. Bunun en önemli nedeni besleyici ve sağlıklı bir içecek olmasıdır (Yavaş, 2012).

Çay ayrıca çok çeşitli hastalıkları önlemeye yardımcı olan biyolojik olarak aktif bileşiklerin bir diyet kaynağı olmasını sağlar. Bunun yanı sıra vitaminler ve florür gibi diğer birçok faydalı bileşiği içerir. Artan sayıda kanıt, ölçülü çay tüketiminin çeşitli kanser türlerine, kardiyovasküler hastalıklara, böbrek taşı oluşumuna, bakteriyel enfeksiyonlara ve diş çürüklerine karşı koruyabileceğini göstermektedir. Gelecekteki araştırmalar çayın sağlık yararlarının gerçek büyüklüğünü tanımlaması, bu yararlarla ilişkili güvenli çay tüketimi aralığını oluşturması ve potansiyel etki mekanizmalarını aydınlatması gerekiyor (Trevisanato ve ark., 2000).

Ülkemizde çay bahçeleri genel olarak tohumdan çoğaltılarak elde edilen fidanlardan tesis edilmiştir. Dolayısıyla morfolojik, fizyolojik, kalite ve verim bakımından önemli farklılıklar gösteren çok sayıda genotipler meydana gelmiştir (Özbek ve ark., 1961; Ayfer ve ark., 1987; Öksüz, 1987; Altındal ve Balta, 2002; Zenginbal ve Haznedar, 2013). Vejetatif çoğaltma yöntemleri genetik açılım ve melez karakter göstermeyen klonal bireyler üretme yöntemidir. Bu sayede vejetatif yollarla çoğaltılmış çay fidanları üretilebilmektedir. Dünyada çay yetiştiriciliği yapılan bölgelerde fidan üretim şekli aşı, çelik, daldırma ve doku kültürü ile gerçekleştirilmektedir (Hartmann ve ark., 2002). Ülkemizde ise üretimde en çok çelik ve doku kültürü yöntemlerinden yararlanılmaktadır (Templer, 1971; Barua, 1989; Altındal ve Balta, 2002).

Vejetatif üretim yöntemlerinden biri olan çelikle çoğaltmada başarıyı etkileyen faktörler; çeliklerin köklenmesi üzerine genotipik yapı, depo maddeleri, bitkide üretilen içsel hormonlar gibi bir takım iç faktörler ile gübreleme sulama gibi yıllık bakım işlemleri ve çelik alma zamanı, çelik üzerindeki yaprak ve göz durumu, köklendirme ortamı, sıcaklık, nem, ortam pH'sı bitki büyüme düzenleyici maddeler gibi çevresel faktörlerdir (Kaşka ve Yılmaz, 1974). Bu faktörlerin etkilerini artırabilmek için diğer bitkilerde olduğu gibi çayda da çelik alma zamanı, çelik tipi, büyümeyi düzenleyici madde ve dozu, köklendirme ortamı gibi konular üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmaktadır (Yavaş, 2012; Zenginbal ve ark., 2014; Sarjiyah ve ark., 2020; Fan ve ark., 2022).

Çay fidan üretiminde düşük maliyet ve kitlesel üretimin en uygun olduğu yöntem çelikle çoğaltmadır. Çayda tür ve çeşitler arasındaki önemli farklılıklar ilk olarak 1928 yılında Hindistan'da bulunmuştur. Türkiye'de çayın çelikle çoğaltılması ile ilgili yapılan ilk çalışmada Özbek ve ark. (1961) oksin uygulamalarının köklenmeye önemli ölçüde etkisi olduğu tespit edilmiştir. Sonraki bir çalışmada 'Fener-3' çay klonu üzerinde yapılan bir çalışmada oksinin benzer sonuçlar gösterdiği bildirilmiştir (Kinez, 1967). Zenginbal ve ark. (2014) Rize ilinde yaptığı bir çalışmada, yarı odun çay çeliklerinde en

iyi sonucu tam yapraklı 6000 ppm IBA uygulanan çeliklerden elde etmiştir. Hoque (2016) Bangladeş'te yarı odun çay çeliklerinde en iyi sonucu 4000 ppm IBA konsantrasyonundan elde etmiştir.

Dünya'daki çay bahçeleri tesis edilirken seleksiyon ile elde edilmiş klon çay tipleri ile bir örnek bahçeler oluşturulmaktadır. Bu klon çay bitkilerinin hızlı bir şekilde çoğaltımı söz konusudur (Yho ve Chen, 2012; Kamunya ve ark., 2012; Tanaka, 2012). Ülkemizde ise tescil edilen çay genotiplerinin yetiştiricilik yapılan bölgelerde yayılımı zayıf kalmıştır. Bu nedenle tescil edilen ve edilecek olan çay genotiplerinin bölgede yayılım göstermesi için kitlesel olarak üretilmesi gerekmektedir.

Bu çalışma, çayda odun çeliklerinin köklenmesi üzerine farklı hormon dozlarının yanı sıra yarım yaprak ve tam yaprak varlığının etkilerini belirlemek amacı ile yapılmıştır. Araştırmanın; genetik olarak açılım gösteren tohumlardan oluşturulan düşük kaliteli çay bahçeleri yerine, vejetatif çoğaltma yöntemleri ile üretilen sertifikalı fidanlardan kurulu standart yüksek kaliteli çay bahçesi tesisi çalışmalarına ışık tutacağı kanaatindeyiz.

MATERYAL VE METOT

1. Materyal

Bu araştırma; 2022-2023 dinlenme döneminde Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Ziraat Fakültesinin deneme ve uygulama bahçesi ve seralarında yürütülmüştür. Araştırmada Rize ilinin Pazar ilçesinde bulunan çay bahçelerinden alınan odun çelikleri kullanılmıştır.

2. Metod

Odun çelikleri dinlenme dönemi olan Aralık (3 Aralık 2022) ayında odunlaşmış, yapraklı olmasına dikkat edilerek bir yıllık dallardan 20-25 cm uzunluğunda ve 2-3 göz bulunduracak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra bazal gözün 5 mm alt kısmından dikey ve 2-3 göz ihtiva edecek şekilde distal gözün 1-1.5 cm üst kısmından gözün aksi istikametinde olacak şekilde çapraz kesim yapılmıştır. Daha sonra odun çeliklerine kontrol ve üç farklı IBA (Indole-3-Butyric Acid) dozu (Kontrol-0, 3000, 4000, 5000 ppm) ve iki farklı yaprak varlığı (tam, yarım) olacak şekilde uygulama yapılmıştır. Çalışma alt ısıtmasız beton yastıkların bulunduğu polycarbon serada yürütülmüştür. Köklendirme ortamı olarak perlit kullanılmıştır. IBA (Indole-3-Butyric Acid) hormon çözeltileri 3000, 4000 ve 5000 ppm olacak şekilde önce miktarı hazırlanacak olan çözeltiye göre hesaplandıktan sonra hassas terazide tartılmış ve hazırlanacak olan çözelti miktarının yarısı kadar etil alkolde çözündürüldükten sonra üzerine saf su eklenerek tam çözelti elde edilmiştir. Odun çelikleri dozlarına göre hazırlanan hormon çözeltilerine, 2 cm'lik bazal kısımlarından 5 sn süreyle hızlı daldırma şeklinde muamele edildikten sonra perlit ortamına yaklaşık 5 cm aralıklarla dikilmiş ve bolca sulanmıştır. Sonra haftada 2 kez olacak şekilde sulama yapılarak perlit köklendirme ortamı sürekli nemli tutulmuştur. Çalışma tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak planlanmıştır.

Odun çelikleri, perlit ortamına dikim tarihinden itibaren 120 gün (5 Nisan 2023) sonra sökülüştür. Sonra sökümü yapılan odun çeliklerinde köklenenler sayılarak tespit edilmiş, bu sayı toplam çelik sayısına bölünüp 100 ile çarpılarak köklenme oranları (%) bulunmuştur. Bu işlem her tekerrür için ayrı ayrı yapılarak ortalama köklenme oranı elde edilmiştir. Sökümü yapılan çeliklerde oluşan kök ve yaprak sayıları belirlenmiş ve ortalamaları alınarak ortalama kök ve yaprak sayıları tespit edilmiştir. Ayrıca bu çeliklerde oluşan yeni sürgün ve köklerin uzunlukları da dijital kumpasla ölçülerek belirlenmiş ve ortalamaları alınarak ortalama kök ve sürgün uzunlukları tespit edilmiştir. Çalışma, 3 tekerrürlü ve her tekerrürde 10 çelik olacak şekilde tesadüf parselleri deneme desenine göre planlanmıştır. İstatistiki analizler JMP 13 paket programı kullanılarak yapılmıştır. F testine göre önemli bulunan ortalamalar arasındaki farklar, LSD testine göre farklı harfler kullanılarak ifade edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

1. Köklenme oranı

Denemede uygulanan IBA dozlarının ve farklı yaprak miktarlarının köklenme oranı üzerinde farklılık oluşturdukları ve bu farklılığın istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Tam ve yarım yapraklı odun çeliklerine; Kontrol (0 ppm), 3000, 4000 ve 5000 ppm IBA dozu uygulamaları yapılmıştır. Yapılan bu uygulamalardan en iyi köklenme oranı %70 ile 3000 ppm'lik IBA dozu uygulanan tam yapraklı odun çeliklerinden elde edilmiştir. En düşük köklenme oranı ise %48 ile yarım yapraklı odun çeliklerinin 5000 ppm'lik IBA dozu uygulamasında saptanmıştır. Bu iki köklenme oranı arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (Çizelge 1). Odun çeliklerine uygulanan IBA dozunun 5000 ppm'e yükseltilmesi durumunda köklenme oranının oldukça düşmesi, uygulanan hormon dozları içerisinde 3000 ppm'lik IBA dozu uygulamasının en ideal doz olduğunu desteklemektedir. Tam yapraklı ve yarım yapraklı odun çeliklerinde ortalama köklenme oranları karşılaştırıldığında, tam yapraklı odun çeliklerinde daha yüksek bir ortalama köklenme oranı elde edildiği ve odun çelikleri ile çoğaltma da tam yapraklı uygulamanın avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun tam yapraklarda daha fazla karbonhidrat ve hormon üretimi ile ilişkili olabileceği kanaatine varılmıştır. Benzer konuda yapılan çalışmalarda köklenme oranları; yarı odun çay çeliklerinde %35.78 ile %79.85 arasında (Hoque, 2016), başka bir çalışmada yarı odun çay çeliklerinde %31.7 ile %93.3 arasında (Zenginbal ve ark. 2014), diğer bir çalışmada ise çayın odun çeliklerinde %53.33 ile %77.85 arasında (Yavaşı, 2012) değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Literatürde elde edilen bulguların bu çalışmada elde edilen bulgularla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 1. Farklı IBA Dozları ve Yaprak Varlığının Çay Odun Çeliklerinin Köklenme Oranı ve Kök Sayıları Üzerine Etkileri

IBA (ppm)	Köklenme Oranları (%)			Kök Sayısı (Adet / Çelik)		
	Tam Yaprak	Yarım Yaprak	Ortalama	Tam Yaprak	Yarım Yaprak	Ortalama
0	60±15	66.66±7.63	63.33	4.96±7.40	3.40±3.87	4.18
3000	70.00±10	66.66±7.63	68.33	4.53±3.89	5.46±4.63	5.00
4000	63.33±7.63	65.00±8.66	64.16	6.83±8.43	3.93±3.63	5.38
5000	66.66±7.63	48.33±2.88	5.49	6.10±8.10	2.53±3.20	4.31
Ortalama	65.00	61.66		5.60 A	3.83 B	
LSD:	0.93				0.93	

*Aynı sütunda farklı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($P < 0.05$).

2. Kök Sayısı

Odun çeliklerinde kök sayısı yönünden IBA dozu × yaprak varlığı interaksyonu istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p < 0.05$). Çay bitkisinin odun çeliklerine yapılan uygulamalarda elde edilen en yüksek kök sayısı tam yapraklı odun çeliklerinin 4000 ppm'lik IBA dozu uygulamasından 6.83 adet olarak, en düşük kök sayısı ise yarım yapraklı odun çeliklerinin 5000 ppm'lik IBA dozu uygulamasından 2.5 adet olarak elde edilmiştir (Çizelge 1). Farklı IBA dozlarının odun çeliklerinde oluşan kök sayısına etkisi, istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p < 0.05$). Çay bitkisinin odun çeliklerinde farklı yaprak varlığının etkisi irdelendiğinde; ortalama kök sayısı bakımından tam yapraklı odun çeliklerinde 5.60 adet, yarım yapraklı çeliklerde ise 3.83 adet olarak saptanmış olup, fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Benzer konuda yapılan çalışmalarda kök sayısını; Hoque (2016), yarı odun çay çeliklerinde 4.63 adet ile 8.33 adet arasında, Zenginbal ve ark. (2014), yarı odun çay çeliklerinde 2.2 adet ile 8.4 adet arasında, Yavaşı (2012), çayın odun çeliklerinde 2.41 adet ile 6.35 adet arasında, Bidarigh ve Azarpour (2013), çayın mikro çeliklerinde 0.68 adet ile 4.93 adet arasında tespit etmişlerdir.

Çalışmamızda elde ettiğimiz bulgulara benzer sonuçları yapılan diğer çalışmalarda da görmek mümkün olmuş ve elde ettiğimiz sonuçların literatür değerleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

3. Kök Uzunluğu

Çay bitkisinin odun çeliklerinde en yüksek ortalama kök uzunluğu, yarım yapraklı odun çeliklerinde 3000 ppm IBA dozu uygulamasında 37.76 mm olarak, en düşük kök uzunluğu ise yarım yapraklı 5000 ppm IBA dozu uygulamasında 23.39 mm olarak saptanmış olup, aralarındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (Çizelge 2). Tam yapraklı odun çelikleri ile yarım yapraklı odun çelikleri farklı hormon dozları dikkate alınmadan kök uzunluğu ortalamaları karşılaştırıldığında yarım yapraklı çeliklerde kök uzunluğu ortalamasının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Benzer konuda yapılan çalışmalarda kök sayıları; Bidarigh ve Azarpour (2013), çayın mikro çeliklerinde 3.17 mm ile 17.22 mm arasında, Zenginbal ve ark. (2014), yarı odun çay çeliklerinde 5.9 cm ile 16.8 cm arasında, Yavaşı (2012), çayın odun çeliklerinde 3.51 cm ile 6.11 cm arasında, Hoque (2016), yarı odun çay çeliklerinde 2.20 cm ile 4.85 cm arasında olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen bulgulara benzer sonuçlar yapılan diğer çalışmalarda da elde edilmiş olup, tespit edilen sonuçların literatür değerleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 2. Farklı IBA dozları ve yaprak varlığının çay odun çelikleri üzerinde kök uzunluğu, sürgün uzunluğu ve yeni oluşan sürgünlerdeki yaprak sayısı üzerine etkileri

IBA (ppm)	Kök Uzunluğu (mm)			Sürgün Uzunluğu (mm)			Yeni Oluşan Sürgünlerdeki Y.S (adet)		
	Tam Yaprak	Yarım Yaprak	Ort.	Tam Yaprak	Yarım Yaprak	Ort.	Tam Yaprak	Yarım Yaprak	Ort.
0	25.72±25.25	37.54±33.88	31.63	25.41±16.91	24.16±17.81	24.79	2.90±1.58	2.06±1.52	2.48a
3000	29.98±26.40	37.76±32.04	33.87	22.44±19.34	36.59±21.61	29.52	2.16±1.68	3.16±1.48	2.66a
4000	29.80±27.70	32.86±32.90	31.33	20.51±17.29	34.44±24.45	27.47	2.40±1.84	2.76±1.81	2.58a
5000	28.94±27.89	23.39±31.45	26.16	17.10±17.66	19.19±21.87	18.14	1.80±1.39	1.80±1.68	1.80b
Ort.	28.61	32.89		21.37 B	28.59 A		2.31	2.45	
LSD				3.39	3.39				0.24

*ppm: Parts Per Million,*Y.S: Yaprak Sayısı,*mm: Milimetre,*Aynı sütunda farklı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir (P<0.05).

4. Sürgün Uzunluğu

Çay bitkisinin odun çeliklerinde IBA dozu × yaprak varlığı interaksiyonuna en yüksek ortalama sürgün uzunluğu yarım yapraklı odun çeliklerinde 3000 ppm IBA dozu uygulamasından 36.59 mm olarak, en düşük sürgün uzunluğu ise tam yapraklı odun çeliklerinde 5000 ppm IBA dozu uygulamasından 17.10 mm olarak saptanmış olup, aralarındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (p<0.05) (Çizelge 2). Çay bitkisinin odun çeliklerinde farklı yaprak varlığının etkisi irdelendiğinde; ortalama sürgün uzunluğu bakımından tam yapraklı odun çeliklerinde 21.37 adet, yarım yapraklı çeliklerde ise 28.59 adet olarak saptanmış olup, fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0.05). Yarım yapraklı odun çeliklerinde oluşan sürgün uzunluğu ortalamasının tam yapraklılara göre daha uzun olmasının, yapraklarda yapılan kesimin oluşturduğu stresten kaynaklı olabileceği kanaatine varılmıştır. Benzer konuda yapılan çalışmalarda sürgün uzunluklarını; Hoque (2016), yarı odun çay çeliklerinde 5.43 cm ile 12.98 cm arasında, Yavaşı (2012), çayın odun çeliklerinde 4.13 cm ile 14.22 cm arasında belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen bulgulara benzer sonuçları yapılan diğer çalışmalarda da görmek mümkün olmuş ve elde edilen sonuçların literatür değerleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

5. Odun Çeliklerinde Yeni Oluşan Sürgünlerdeki Yaprak Sayısı

Çay bitkisinin odun çeliklerinin köklenmesini etkileyen bir diğer önemli faktör de yapraklı ve iyi şekilli gözlere sahip olmalarıdır. Yeşil ve yarı odun çeliklerde yaprak ve gözlerin varlığının, çeliklerin köklenmesinde olumlu etkisi vardır. Sürgünler üzerindeki gözler kesilirse çelikler ya hiç köklenmez ya

da çok az köklenir. Bu durumun başlıca nedeni, büyümeyi destekleyen maddelerin gözün alt kısmında veya kök oluşumunu teşvik ettikleri çeliklerde bulunmasıdır. Çeliklerin yaprakları da çeliklerin köklenme oranı ve kök oluşumu üzerinde olumlu etkiye sahiptir (Yılmaz, 1992).

Çay bitkisinin odun çelikleri üzerinde oluşan yeni sürgünlerdeki yaprak sayıları irdelendiğinde; en yüksek ortalama yaprak sayısının, yarım yapraklı odun çeliklerinde 3000 ppm IBA dozu uygulamasında 3.16 adet olarak tespit edilmiştir. En düşük yaprak sayısının ise tam yaprak ve yarım yapraklı odun çeliklerinde eşit sayıda olmak üzere 5000 ppm IBA dozu uygulamasında 1.80 adet olarak saptanmış olup, en yüksek ve en düşük değerler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$) (Çizelge 2). Farklı IBA dozlarının odun çeliklerinde yeni sürgünlerde oluşan yaprak sayısına etkisi, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Benzer konuda yapılan çalışmalarda yaprak sayılarını; Wazir (2014), *Camellia japonica* çeliklerine NAA ve IBA uygulamasında sırasıyla 3.10-4.32 adet ile 3.86-4.94 adet arasında tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulgulara benzer sonuçları yapılan çalışmalarda da görmek mümkün olmuş ve elde ettiğimiz sonuçların literatür değerleriyle uyumlu olduğu saptanmıştır.

SONUÇ

Ülkemizde çay bitkisinin genellikle tohumla çoğaltılması dolayısıyla genetik açılım oluşmakta, bu da verim ve kalite de olduğu gibi morfolojik ve fizyolojik bakımından da önemli varyasyonların ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Vejetatif çoğaltma yöntemleri ana bitkinin genetik özelliklerini taşıyan yeni bireyler oluşturan klonal çoğaltma yöntemleridir. Bu nedenle üstün özellik gösteren genotiplerin vejetatif olarak çoğaltılması gerekmektedir. Dünyada çayda vejetatif çoğaltma yöntemleri arasında çelikle üretim en iyi sonuç vermektedir. Ülkemizde çayın çelikle hızlı bir şekilde çoğaltılması ile alakalı yeterli çalışma olmaması dolayısıyla çayda kitlesel üretimde geliştirilecek yeni tekniklere ışık tutacaktır.

Araştırma sonucunda yaprak varlığı ve IBA uygulamasının çay odun çeliklerinin köklenmesi üzerine ayrı ayrı etkisi olduğu saptanmıştır. Köklenme oranı tam ve yarım yapraklı odun çeliklerinde sırasıyla %65 ve %61.66 oranında bulunmuştur. Köklenme oranında, artan IBA dozlarına paralel olarak genelde bir artış gözlenmiştir. Odun çeliklerinde ortalama kök sayısı tam yapraklı odun çeliklerinde 5.60 adet, en düşük ise yarım yaprak uygulamasında 3.83 adet olarak saptanmış olup istatistiksel fark önemli bulunmuştur. Odun çeliklerinin ortalama kök uzunlukları tam ve yarım yapraklı odun çeliklerinde sırasıyla 28.61 mm ve 32.89 mm olarak bulunmuştur. Odun çeliklerinin ortalama sürgün uzunlukları tam ve yarım yapraklı odun çeliklerinde sırasıyla 21.37 mm ve 28.59 mm olarak bulunmuş olup istatistiksel fark önemli bulunmuştur. Odun çeliklerinde yeni oluşan sürgünler üzerinde ortalama yaprak sayıları tam ve yarım yapraklı odun çeliklerinde sırasıyla 2.31 adet ve 2.45 adet olarak bulunmuştur.

Bu çalışmadaki tüm sonuçlar bütünsel olarak değerlendirildiğinde; çay odun çeliklerinin köklenme oranı ve kök gelişimi üzerine en olumlu etkiyi yapan uygulamanın, tam yapraklı odun çeliklerine 3000 ppm IBA dozu uygulamasının olduğu ve bu uygulamanın önerilebileceği sonucuna varılmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Altındal, E. & Balta, F. (2002). Comparison of rooting capabilities of Turkish tea clones. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 26,195-201.

- Ayfer, M., Çelik, M., Çelik, H., Vanlı, H., Tutgaç, T., Turna, T., & Dumanoglu, H. (1987). Farklı gölgeleme materyalleri, çelik alma zamanları ve çelik tiplerinin çay çeliklerinin köklenmeleri üzerine etkileri. Uluslararası Çay Sempozyum (26-28 Haziran 1987, Rize) Bildirileri, 26-34.
- Barua, D. N. (1989). Science and Practice in Tea Culture. Calcutta: *Tea Research Association*, Johat, 509pp.
- Bidarigh, S. & Azarpour, E. (2013). Evaluation of the effect of MS medium levels on rooting in micro cuttings of tea (*Camellia sinensis* L.) under in vitro culture condition. *ARPN J Agricultures and Biological Journal*, 8, 24-28.
- Çaykur, (2022). <http://www.caykur.gov.tr/default.aspx#>, 18.04.2022.
- Fan, K., Shi, Y., Luo, D., Qian, W., Shen, J., Ding, S., & Wang, Y. (2022). Comparative transcriptome and hormone analysis of mature leaves and new shoots in tea cuttings (*Camellia sinensis*) among three cultivars with different rooting abilities. *Journal of Plant Growth Regulation*, 41(7), 2833-2845.
- FAO, (2021). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>, 30.09.2023.
- Hartmann, H.T., Kester, D. E., Davies, F. T. JR., & Geneve, L. R. (2002). Plant Propagation: Principles and Practices, Seventh Edition. Regents / Prentice Hall International Editions. Englewood Cliffs. New Jersey, USA, 869 pp.
- Hoque, M. E. (2016). Effect of Indole Butyric Acid on Raising Plants from Stem Cuttings of Tea (*Camellia sinensis* L.) in The Nursery. *The Agriculturists*, 14(2), 124-129.
- Kamunya, S.M., Wachira, F.N., Pathak, R.S., Muoki, R.C., & Sharma, R.K. (2012). Tea Improvement in Kenya. In: Global Tea Breeding. Advanced Topics in Science and Technology in China. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31878-8_5.
- Kaşka, N. & Yılmaz, M. (1974). Bahçe Bitkileri Yetiştirme Tekniği. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, 79, Adana.
- Kinez M. (1967). Tea Cultivation. Ministry of Agriculture, General Directorate of Agricultural Affairs, Ankara; 1967, Turkey.
- Öksüz, M. (1987). Ülkemizde seleksiyonla bulunan beş çeşit klon çayın bazı özellikleri ile bunların ortadoks ve rotervane yöntemleri ile elde edilen mamül çayların kalite karakteristiklerinin tespiti, Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Çay Araştırma Enstitüsü Başkanlığı Yayını, Rize.
- Özbek, S., Özsan, M. & Yılmaz, M. (1961). Çay çeliklerinin köklenmeleri üzerine muhtelif hormonların tesiri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı, 11(2):175-204.
- Sarjiyah, S., Guretna, T. & Samidjo, G. S. (2020). Effects of exogenous auxin on stem cutting growth of tea (*Camellia sinensis*). In IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science* (Vol. 458, No. 1, p. 012037). IOP Publishing.
- Tanaka, J. (2012). Japanese Tea Breeding History and the Future Perspective. In: Global Tea Breeding. Advanced Topics in Science and Technology in China. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31878-8_6.
- Templer, J. C. (1971). Grafting- top working field tea, Tea Research Institute of East Africa, Annual Report, 47pp.
- Trevisanato, S. I. & Kim, Y. I. (2000). Tea and Health. *Nutrition Reviews*, 58(1), 1-10.
- Wazir, J. S. (2014). Effect of NAA and IBA on rooting of *Camellia* cuttings, *International Journal of Agriculture and Veterinary Sciences*, 2, 121-126.
- Yao, MZ. & Chen, L. (2012). Çin'de Çay Germplazmı ve Islahı. İçinde: Küresel Çay Islahı. Çin'de Bilim ve Teknolojide İleri Konular. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31878-8_2.
- Yavaşı, A. (2012). Çay çeliklerinin köklendirilmesinde ortam, ph ve hormonların etkileri, Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.
- Zenginbal, H. & Haznedar, A. (2013). Çayda Fidan Üretim Teknikleri, Rize Kalkınma Sempozyumu (3-4 Mayıs 2013, Rize) Bildirileri, 125-135.
- Zenginbal, H. & Haznedar, A. (2013). Çayın (*Camellia sinensis* L.) kalem ve göz aşısı ile çoğaltılması üzerine bir araştırma, *Akademik Ziraat Dergisi*, 2(2), 99-106.
- Zenginbal, H., Haznedar, A., & Zenginbal, E. (2014). Influence of type cutting, IBA concentration and collection times on rooting of tea (*Camellia sinensis* L.), *Research in Plant Biology*, 4(4), 1-8.
- Zenginbal, H., Özcan, M., & Haznedar, A. (2006). Kivi (*Actinidia deliciosa*, A. Chev.) Odun Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Iba Uygulamalarının Etkisi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 21(1), 40-43.

Enhance or Leave It: An Investigation of the Image Enhancement in Small Object Detection in Aerial Images

Alpay TEKİN^{1*}, Ahmet Selman BOZKIR¹

Highlights:

- YOLOV8
- YOLOV7
- YOLOV6
- Deep Learning
- MPRNet

Keywords:

- Object Detection
- Image Restoration
- MPRNet
- Single Shot Object Detection

ABSTRACT:

Recent years of object detection (OD), a fundamental task in computer vision, have witnessed the rise of numerous practical applications of this sub-field such as face detection, self-driving, security, and more. Although existing deep learning models show significant achievement in object detection, they are usually tested on datasets having mostly clean images. Thus, their performance levels were not measured on degraded images. In addition, images and videos in real-world scenarios often involve several natural artifacts such as noise, haze, rain, dust, and motion blur due to several factors such as insufficient light, atmospheric scattering, and faults in image sensors. This image acquisition-related problem becomes more severe when it comes to detecting small objects in aerial images. In this study, we investigate the small object identification performance of several state-of-the-art object detection models (Yolo 6/7/8) under three conditions (noisy, motion blurred, and rainy). Through this inspection, we evaluate the contribution of an image enhancement scheme so-called MPRNet. For this aim, we trained three OD algorithms with the original clean images of the VisDrone dataset. Followingly, we measured the detection performance of saved YOLO models against (1) clean, (2) degraded, and (3) enhanced counterparts. According to the results, MPRNet-based image enhancement promisingly contributes to the detection performance and YOLO8 outperforms its predecessors. We believe that this work presents useful findings for researchers studying aerial image-based vision tasks, especially under extreme weather and image acquisition conditions

¹Alpay TEKİN ([Orcid ID: 0009-0001-2858-1228](https://orcid.org/0009-0001-2858-1228)), Ahmet Selman BOZKIR ([Orcid ID: 0000-0003-4305-7800](https://orcid.org/0000-0003-4305-7800)), Hacettepe University, Department of Computer Engineering, Ankara, Türkiye

* **Corresponding Author:** Alpay TEKİN, e-mail: alpaytekin@hacettepe.edu.tr

INTRODUCTION

Object detection is a fundamental task in computer vision that involves identifying and localizing objects within images. It plays a crucial role in various applications, including autonomous driving, surveillance systems, robotics, and augmented reality. Over the years, significant advancements have been made in object detection techniques, particularly with the emergence of deep-learning models especially convolutional neural networks (CNNs). From a general perspective, object detection algorithms can be examined under two primary pipelines, two-stage and one-stage approaches.

The two-stage approach performs object detection in two stages: (1) extracting regions of interest (RoIs) and (2) classifying and regressing the RoIs (i.e. Region of Interest). The R-CNN (Girshick et al., 2014) uses a selective search algorithm (Uijlings et al., 2013) to extract region proposals. On the other hand, CNN networks process the proposed regions and extract feature maps. Following the extraction of feature maps, the SVM model classifies each RoI independently. However, this scheme might be problematic in terms of real-time execution since the inference phase takes too much time due to the extraction of region proposals. Fast R-CNN (Girshick, 2015) and SPP-Net (He et al., 2015) improve the R-CNN and reduce the inference time via extracting RoIs from feature maps. They, nevertheless, still use fixed algorithms and cannot learn how to extract RoIs. The Faster R-CNN (Ren et al., 2015) enables be trained end-to-end by replacing the selective search with a region proposal network (RPN) which learns how to extract RoIs. RPN allows the model to learn how to generate candidate regions proposals and reduces the inference time dramatically. Mask R-CNN (He et al., 2017) adds a mask prediction branch on Faster R-CNN to detect objects and it predicts their masks simultaneously. The R-FCNN (Dai et al., 2016) introduces position-sensitive score maps to enhance object detection quality.

One-stage approaches, in contrast, remove the RoI extraction. Instead, they regress and classify candidate anchor boxes. The SSD (i.e. Single-Shot Detection) (Liu et al., 2016) extracts feature maps from anchor boxes by employing several small convolutional filters classifying the bounding boxes and assigning confidence scores. DSSD (Fu et al., 2017) adds a deconvolution path to SSD, yielding an improvement in the detection of small objects. The Corner-Net (Law & Deng, 2018) is a key-point-based approach that can detect objects using corner points. Center-net (Duan et al., 2019), another key-point-based approach, utilizes a center point in addition to a corner point to capture visual patterns and eliminate the mispredicted bounding boxes. The well-known algorithm YOLO (Redmon & Farhadi, 2017) divides the image into $S \times S$ grids and predicts the bounding boxes. Each bounding box generates the corresponding vector containing coordinate points, width, height, and confidence score. It leverages the intersection of union ND non-maximum-suppression between ground truth and predicted bounding box to eliminate redundant bounding boxes. There are several vanilla versions and extensions of YOLO in the literature. The recent one, YOLO8 introduces self-attention and features pyramids to improve detection quality.

Although these models show promising performance in object detection, they are evaluated on datasets having only clean images. However, images and videos in real-world scenarios may contain several natural artifacts such as noise, motion blur, and rain due to various factors such as atmospheric scattering (Li et al., 2017) or faults in image sensors. Degraded images can significantly reduce the accuracy of object detection models, especially for small objects. As an illustration, noise can significantly impact the performance of object detection algorithms, leading to false positives or missed detections.

In this study, we contribute by specifically investigating and evaluating the robustness of small OD tasks against those artifacts in the absence and presence of image restoration. To achieve this, we utilized several state-of-the-art YOLO variants to perform the detection of small objects on clean and degraded images. We first trained the three single-shot OD algorithms (YOLO 6/7/8) with clear images of the original VisDrone dataset (Cao et al., 2021). Second, we derived three degraded test sets from the VisDrone test set adding synthetic noise, motion blur, and rain. Followingly, we employed Multi Stage Progressive Image Restoration (MPRNet) (Rajaei et al., 2023) on degraded test sets to obtain their restored counterparts. Finally, we evaluated the OD models on (a) clean, (b) degraded, and (c) enhanced versions. The results show that OD models trained with clean images cannot generalize well and their performance diminishes on degraded images whereas leveraging MPRNet-based image enhancement significantly improves the model detection quality on degraded images.

The rest of this paper is organized as follows. We first introduce the employed deep architectures in the section of Material and Methods. Later, we provide details of the data in the section of Datasets. Followingly, the metrics we utilized are given in the section of Evaluation Metrics. The section of Results and Discussion present the results of experiments and provides some discussions on the findings. The last section concludes the paper.

MATERIALS AND METHODS

You Only Look Once (YOLO)

YOLO is an end-to-end fashioned real-time object detection algorithm that can perform object detection with a single pass of the network. It divides the image into $S \times S$ grids with equal shapes. Each cell is responsible for detecting objects that appear within them and predicts bounding boxes represented by a feature vector containing center points coordinates, width, height, and confidence score that indicates how model confidence on whether that box contains an object and how accurate the predicted box is. Then, the model computes the intersection over union (IoU) between predicted and ground-truth bounding boxes to eliminate those which cannot pass the threshold value. Since the algorithm may predict multiple bounding boxes that pass the threshold for the same object, non-maximum suppression (NMS) is applied to identify redundant boxes and output one box for each object in the image. YOLO OD series are often used in real-time use cases covering on the edge inference.

YoloV6

YOLOv6 (Li et al., 2022) is a cutting-edge object detector that provides a balance between speed and accuracy. It introduces notable enhancements to its architecture including a reparameterized backbone, Path Aggregation Network (PAN) (Liu et al., 2018), and efficient decoupled head for prediction.

The reparameterized network enhances the detection quality and speeds up the inference phase. The network architecture is switched during training and inference to balance speed and accuracy. It uses a simple network during inference for efficiency whereas a complex one is preferable in training to provide higher accuracy. Path aggregation network concatenates features from different reparameterized blocks hence it is called as RepPan. Compared to the previous Yolo version, YoloV6 uses efficient decoupled heads to split classification and detection paths. This approach reduces the computational complexity and provides higher accuracy.

YoloV7

YOLOv7 (Wang et al., 2023) proposes many novelties in its architecture to increase efficiency such as extended Efficient Layer Aggregation Network (E-ELAN) (Wang et al., 2022) and Compound Model Scaling. The E-ELAN is employed as the computational block for the YOLOv7 backbone architecture. It uses expand, shuffle, and merge cardinality to continuously improve the network's capacity for learning while preserving the original gradient path. Scaling helps the model to comply with the needs of objective tasks in terms of speed and accuracy. The authors of YOLOv7 optimized the network architecture search technique (NAS) and proposed a compound model scaling approach that scales the width and height in coherence for concatenation-based models.

Furthermore, YOLOv7 contains two trainable bags of freebies named planned re-parameterized convolution (RepConvN) and Coarse for auxiliary and fine for lead loss (CAFL). RepConv combines 3x3 convolution, 1x1 convolution, and identity connection in one convolution layer. The RepConvN is RepConv without an identity connection. This technique increases the training time yet provides higher accuracy in prediction. By utilizing the CAFL approach, YOLOv7 overcomes the limitation of a single head. It contains a lead head responsible for predicting output, and an auxiliary head that assists training in the middle layers.

YoloV8

YOLOv8, as the recent version, improves over previous ones in terms of speed and accuracy. It enriches the detection quality by utilizing self-attention, feature pyramids, and mosaic augmentation.

The enhanced CSPDarkNet53 builds the backbone of the YOLOv8 containing 53 convolutional layers and leverages cross-state partial connections to provide communication between different layers. The head consists of convolutional layers followed by a series of fully-connected layers. It predicts bounding boxes, confidence scores, and class probabilities for the detected objects. The self-attention forces the model to focus on different features based on their relevance to the task. It is noteworthy that the feature pyramid network allows the model to perform multi-scale object detection. It contains multiple layers that can detect objects at different scales. Another key enhancement in YOLOv8 is the mosaic augmentation which helps the object detection models to learn how to detect objects in cluttered or complex scenes yielding better generalization in the *wild*. By utilizing mosaic augmentation, the model is exposed to a wider variety of visual contexts and can learn to recognize objects in a more robust and generalizable way. It should be noted that YOLOv8 is an anchor free approach reducing the number of bounding box predictions and boosts the NMS.

Multi stage progressive image restoration (MPRNet)

MPRNet (Zamir et al., 2021; Rajaei et al., 2023) is a multi-stage model for image restoration. Since it is multi-stage, it breaks down the restoration process of the degraded image into sub-tasks and progressively learns the restoration function and restores the degraded image followingly. The model first learns the contextualized information using an encoder-decoder network and then combines them with a high-resolution subnetwork that retains the local information. At each stage, the supervised attention module re-weights the local features and exchanges information between different stages. In order to avoid loss of information, cross-state feature fusion is leveraged at each state to establish the connection between feature processing blocks.

At any given state S , the model predicts the residual image R_S and adds the degraded input image I to obtain the predicted restored image: $X_S = I + R_S$. The model is optimized end-to-end with following loss function:

$$\mathcal{L} = \sum_{S=1}^3 [\mathcal{L}_{char}(X_S, Y) + \lambda \mathcal{L}_{Edge}(X_S, Y)] \quad (1)$$

where Y represents the ground-truth image, and \mathcal{L}_{Char} is the Charbonnier loss:

$$\mathcal{L}_{Char} = \sqrt{\|X_S - Y\|_2 + \epsilon_2} \quad (2)$$

with constant ϵ empirically set to 10^{-3} . In addition, \mathcal{L}_{Edge} is the edge loss defined as:

$$\mathcal{L}_{Edge} = \sqrt{\|\Delta(X_S) - \Delta(Y)\|_2 + \epsilon_2} \quad (3)$$

where Δ denotes the Laplacian operator. The parameter λ controls the importance of the two loss term.

The key parts of the MPRNet are encoder-decoder sub-network, original resolution sub-network, cross-state feature fusion, and supervised attention module. The encoder-decoder architecture allows the model to focus on more relevant features at each stage. The cross-state feature fusion module is employed to make the model less vulnerable the information loss due to the encoder-decoder subnetwork. The supervised attention module generates the feature map that filters less informative features and only allows useful ones to propagate to the next stage. Finally, the original resolution network is employed at the last stage to generate spatially-enriched, high-resolution images.

Datasets

We conducted the experiments on VisDrone dataset (Cao et al., 2021). This dataset covering 10 object classes, contains 6471 images for training and 1580 images for testing. We built separate “noisy”, “blurry” and “rainy” test sets derived from the original VisDrone test set by adding synthetic noise, motion blur, and rain effects. In the following, we applied the pre-trained MPRNet on degraded test sets to obtain their restored versions called “noisy-clear”, “blur-clear”, and “rain-clear”. Fig. 1 represents our pipeline for generating the degraded and their restored test sets. In the stage of image restoration, though our experimentation setup involves one 16 GB VRAM equipped 3080TI GPU, we have experienced insufficient memory issues which forces us to decrease the resolution of the original images in test sets in a way to have 640x640 pixels. The summaries of the datasets used in this experiment are listed in Table 1.

Table 1. Summary of the Original And Derived Datasets

Dataset	Size	Description
Original Train set	6471 images	Novel VisDrone train set
Original Test set	1580 images	Novel VisDrone test set
Noisy test set	1580 images	Derived from VisDrone test set by adding noise
Blurry test set	1580 images	Derived from VisDrone test set by adding motion blur
Rainy test set	1580 images	Derived from VisDrone test set by adding synthetic rain
Noise-clear test set	1580 images	Derived from Noisy test set by performing denoising (MPRNet)
Blur-clear test set	1580 images	Derived from Blurry test set by performing deblurring (MPRNet)
Rain-clear test set	1580 images	Derived from Rainy test set by performing deraining (MPRNet)

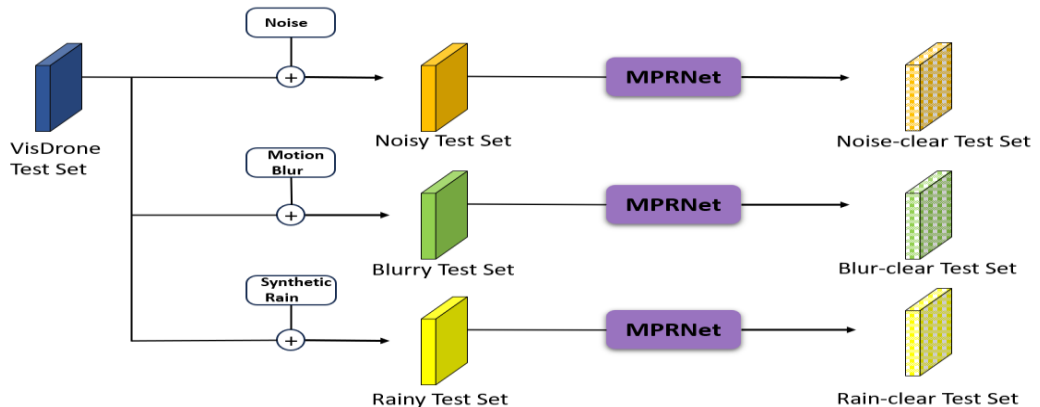


Figure 1. Test Set Generation Pipeline

Evaluation metrics

In this experiment, the metrics of precision, recall, f1-score and mean average precision (mAP) were used to evaluate the accuracy of YOLO models we utilized. The following equations shows how the performance metrics are computed.

$$\text{Precision} = \frac{\text{True Positive}}{\text{True Positive} + \text{False Positive}} \quad (4)$$

$$\text{Recall} = \frac{\text{True Positive}}{\text{True Positive} + \text{False Negative}} \quad (5)$$

$$F1 = \frac{2 \times \text{Precision} \times \text{Recall}}{\text{Precision} + \text{Recall}} \quad (6)$$

$$\text{Recall} = \frac{\text{True Positive}}{\text{True Positive} + \text{False Negative}} \quad (7)$$

$$mAP = \frac{1}{n} \sum_1^n AP_k \quad (8)$$

where $AP = \sum_0^n [\text{Recall}(i) - \text{Recall}(i + 1)] \times \text{Precision}(i)$ and n , and i denote the number of classes and treshold respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

We fine-tuned *tiny*, *small*, and *medium* variations of each YOLO version for 50 epochs using an NVIDIA RTX 3060 GPU equipped with 6 GB VRAM. We set the batch size and learning rate to 2 and 0.01 respectively. We evaluated each model by using test sets listed in Table 1 and reported precision, recall, f1, and mAP scores. We used degraded and restored test sets to investigate how image restoration improves the accuracy of the detection model in case the input image is degraded. The Table 2, 3, and 4 report the experiment results for YOLO v6, v7, and v8 respectively.

Table 2. Yolov6 Test Results

Dataset	Model	Precision	Recall	F1 Score	mAP
Original test set	Nano	0.281	0.23	0.226	0.18
	Small	0.382	0.304	0.311	0.151
	Medium	0.449	0.36	0.378	0.322
Noisy test set	Nano	0.113	0.088	0.091	0.038
	Small	0.146	0.119	0.118	0.059
	Medium	0.178	0.127	0.132	0.068
Blurry test set	Nano	0.127	0.097	0.1	0.046
	Small	0.127	0.109	0.112	0.052
	Medium	0.144	0.093	0.104	0.050
Rainy test set	Nano	0.169	0.147	0.141	0.084
	Small	0.246	0.202	0.204	0.138
	Medium	0.295	0.221	0.232	0.165
Noise-clear test set	Nano	0.14	0.101	0.111	0.056
	Small	0.157	0.118	0.127	0.066
	Medium	0.178	0.137	0.146	0.081
Blur-clear test set	Nano	0.238	0.178	0.18	0.123
	Small	0.256	0.224	0.22	0.158
	Medium	0.289	0.216	0.233	0.165
Rain-clear test set	Nano	0.167	0.146	0.141	0.082
	Small	0.245	0.194	0.2	0.133
	Medium	0.364	0.253	0.277	0.213

The experiments show that the detection performance of YOLO models is significantly reduced with degraded images. Performing the MPRNet-based image enhancement on degraded images yields promising improvement in object detection performance in line with our hypothesis. For the YOLOv6-tiny model, the denoising operation results in a %47 improvement in the mAP score. It also increases the mAP scores for YOLOv7-small and YOLOv8-medium models by 116%, and 60% respectively.

Table 3. YOLOv7 Test Results

Dataset	Model	Precision	Recall	F1 Score	mAP
Original test set	Nano	0.358	0.292	0.322	0.248
	Small	0.526	0.416	0.465	0.397
	Medium	0.511	0.441	0.473	0.406
Noisy test set	Nano	0.133	0.071	0.092	0.025
	Small	0.139	0.075	0.097	0.030
	Medium	0.154	0.069	0.095	0.032
Blurry test set	Nano	0.102	0.093	0.097	0.044
	Small	0.127	0.085	0.102	0.048
	Medium	0.124	0.093	0.106	0.045
Rainy test set	Nano	0.181	0.188	0.184	0.107
	Small	0.322	0.248	0.28	0.187
	Medium	0.315	0.249	0.278	0.185
Noise-clear test set	Nano	0.137	0.097	0.114	0.05
	Small	0.182	0.108	0.136	0.065
	Medium	0.165	0.112	0.133	0.062
Blur-clear test set	Nano	0.215	0.214	0.214	0.138
	Small	0.317	0.249	0.279	0.187
	Medium	0.325	0.242	0.277	0.188
Rain-clear test set	Nano	0.191	0.176	0.183	0.106
	Small	0.302	0.247	0.272	0.18
	Medium	0.296	0.251	0.272	0.178

Similarly, leveraging the deblurring process has shown a better performance boost than we expected on the blurred test set. It improves the mAP scores %230, 289%, and 263% for YOLOv6-medium, YOLOv7-medium, and YOLOv8-tiny respectively. Although MPRNet-based image enhancement improves the detection results for noisy and blurry images, it cannot maintain the same performance on rainy images due to the algorithm we used to add synthetic rain into images. The algorithm unfortunately generated poor-quality, non-realistic synthetic rain hence MPRNet cannot recognize and remove it well from the image.

Table 4. YOLOv8 Test Results

Dataset	Model	Precision	Recall	F1 Score	mAP
Original test set	Tiny	0.388	0.291	0.332	0.266
	Small	0.453	0.342	0.389	0.326
	Medium	0.489	0.37	0.421	0.359
Noisy test set	Tiny	0.122	0.055	0.075	0.042
	Small	0.156	0.058	0.084	0.047
	Medium	0.196	0.066	0.099	0.061
Blurry test set	Tiny	0.122	0.054	0.075	0.041
	Small	0.139	0.058	0.081	0.049
	Medium	0.184	0.061	0.091	0.056
Rainy test set	Tiny	0.215	0.16	0.183	0.113
	Small	0.248	0.203	0.223	0.15
	Medium	0.278	0.219	0.245	0.171
Noise-clear test set	Tiny	0.172	0.073	0.102	0.060
	Small	0.206	0.075	0.11	0.075
	Medium	0.231	0.087	0.126	0.084
Blur-clear test set	Tiny	0.263	0.183	0.216	0.149
	Small	0.298	0.203	0.241	0.176
	Medium	0.323	0.218	0.26	0.192
Rain-clear test set	Tiny	0.217	0.16	0.184	0.116
	Small	0.251	0.198	0.221	0.15
	Medium	0.277	0.21	0.239	0.166

This is likely related to the irrelevant distribution between the real-world raindrops and our synthetic rain effect. Furthermore, one might question why the restoration process could not catch the

mAP performance that we gained from the novel test set. The unwanted image size reduction caused significant information loss, and reduces the model performance, especially for small objects. Our comprehensive visual inspection clearly revealed that extremely small objects (e.g., $<10 \times 10$ pixels) in the original test set became impossible to detect in degraded and restored image sets upon the image resize phase.

Further, as expected, we also observed that the newer YOLO models performed better compared to their previous versions regardless of the applied image degradation. It should be noted that except for the YOLOv8 models, the model sizes (i.e., tiny/small) affected the OD performance when it comes to de-rained images. Heavier the model we applied, the better the mAP values we gained. The performance gain obtained with the use of YOLO8 models sources from several advancements such as (1) a decoupled head performing objectness, classification and regression tasks individually, (2) the introduction of anchor-free OD paradigm, and (3) improved mosaic based data augmentation techniques which incorporate MixUp and CutMix (Terven, Córdova-Esparza and Romero-González., 2023). Moreover, as Wang et al. (2023) pointed out, to reveal multi-scale feature maps, input images are processed through several convolution and C2f modules in YOLO8 saving the lightweight characteristics along with capturing more abundant gradient flow. The C2f module is mainly used for residual learning and is reported to be an enhanced version of ELAN structure presented by YOLO7 (Wang et al., 2023). Another key contribution of YOLO8 is the merging of Feature Pyramid Network (FPN) and Pyramid Attention Network (PAN) paradigms which enables blending high and low level features through semantic and localization related features making the model better utilizing varying scaled features resulting in improved detection performance when small and large objects come into prominence. From the perspective of listed improvements and our problem domain, it is not a surprise to obtain surpassing scores with the use of YOLO8 in our experiments since most of the objects in our dataset are significantly small.

Overall, our results prove that image enhancement significantly improves the detection quality of the YOLO models on degraded images. It also improves small object detection on aerial images. Due to space constraints, we could not share any run-time analysis of MPRNet.

CONCLUSION

In this work, we hypothesized that small object detection tasks, especially in aerial images, may be improved by employing image restoration networks when it comes to degraded images. To achieve this, we applied several YOLO (6/7/8) models on the (a) original, (b) synthetically degraded, and (c) restored versions of the test portion of the VisDrone dataset. Our evaluation using both clean and degraded sets demonstrate how degraded images reduce the detection quality. To eliminate these artifacts from the image, we performed MPRNet-based image enhancement on the degraded test set and evaluate the YOLO models on these restored test sets. The results show that image enhancement significantly improves the detection quality, regardless of the underlying YOLO model, especially for small objects on degraded images. In future work, we aim to couple more image enhancement approaches with other OD models and analyze the run-time performance of these models in large and small image format regimes.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Cao, Y., He, Z., Wang, L., Wang, W., Yuan, Y., Zhang, D., & Liu, M. (2021). VisDrone-DET2021: The vision meets drone object detection challenge results. In *Proceedings of the IEEE/CVF International conference on computer vision* (pp. 2847-2854).
- Dai, J., Li, Y., He, K., & Sun, J. (2016). R-fcn: Object detection via region-based fully convolutional networks. *Advances in neural information processing systems*, 29.
- Duan, K., Bai, S., Xie, L., Qi, H., Huang, Q., & Tian, Q. (2019). Centernet: Keypoint triplets for object detection. In *Proceedings of the IEEE/CVF international conference on computer vision* (pp. 6569-6578).
- Girshick, R., Donahue, J., Darrell, T., & Malik, J. (2014). Rich feature hierarchies for accurate object detection and semantic segmentation. In *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 580-587).
- Girshick, R. (2015). Fast r-cnn. In *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision* (pp. 1440-1448).
- Fu, C. Y., Liu, W., Ranga, A., Tyagi, A., & Berg, A. C. (2017). Dssd: Deconvolutional single shot detector. *arXiv preprint arXiv:1701.06659*.
- He, K., Zhang, X., Ren, S., & Sun, J. (2015). Spatial pyramid pooling in deep convolutional networks for visual recognition. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 37(9), 1904-1916.
- He, K., Gkioxari, G., Dollár, P., & Girshick, R. (2017). Mask r-cnn. In *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision* (pp. 2961-2969).
- Law, H., & Deng, J. (2018). Cornernet: Detecting objects as paired keypoints. In *Proceedings of the European conference on computer vision (ECCV)* (pp. 734-750).
- Li, B., Peng, X., Wang, Z., Xu, J., & Feng, D. (2017). Aod-net: All-in-one dehazing network. In *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision* (pp. 4770-4778).
- Li, C., Li, L., Jiang, H., Weng, K., Geng, Y., Li, L., & Wei, X. (2022). YOLOv6: A single-stage object detection framework for industrial applications. *arXiv preprint arXiv:2209.02976*.
- Liu, W., Anguelov, D., Erhan, D., Szegedy, C., Reed, S., Fu, C. Y., & Berg, A. C. (2016). Ssd: Single shot multibox detector. In *Computer Vision—ECCV 2016: 14th European Conference, Amsterdam, The Netherlands, October 11–14, 2016, Proceedings, Part I 14* (pp. 21-37). Springer International Publishing.
- Liu, S., Qi, L., Qin, H., Shi, J., & Jia, J. (2018). Path aggregation network for instance segmentation. In *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 8759-8768).
- Rajaei, B., Rajaei, S., & Damavandi, H. (2023). An Analysis of Multi-stage Progressive Image Restoration Network (MPRNet). *Image Processing On Line*, 13, 140-152.
- Redmon, J., & Farhadi, A. (2017). YOLO9000: better, faster, stronger. In *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 7263-7271).
- Ren, S., He, K., Girshick, R., & Sun, J. (2015). Faster r-cnn: Towards real-time object detection with region proposal networks. *Advances in neural information processing systems*, 28.
- Terven, J., Córdova-Esparza, D. M., & Romero-González, J. A. (2023). A Comprehensive Review of YOLO Architectures in Computer Vision: From YOLOv1 to YOLOv8 and YOLO-NAS. *Machine Learning and Knowledge Extraction*, 5(4) (pp.1680-1716).

- Uijlings, J. R., Van De Sande, K. E., Gevers, T., & Smeulders, A. W. (2013). Selective search for object recognition. *International journal of computer vision*, 104, 154-171.
- Wang, C. Y., Bochkovskiy, A., & Liao, H. Y. M. (2023). YOLOv7: Trainable bag-of-freebies sets new state-of-the-art for real-time object detectors. In *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition* (pp. 7464-7475).
- Wang, X., Gao, H., Jia, Z., & Li, Z. (2023). BL-YOLOv8: An Improved Road Defect Detection Model Based on YOLOv8. *Sensors*, 23(20), 8361.
- Wang, C. Y., Liao, H. Y. M., & Yeh, I. H. (2022). Designing Network Design Strategies Through Gradient Path Analysis. *arXiv preprint arXiv:2211.04800*.
- Zamir, S. W., Arora, A., Khan, S., Hayat, M., Khan, F. S., Yang, M. H., & Shao, L. (2021). Multi-stage progressive image restoration. In *Proceedings of the IEEE/CVF conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 14821-14831).

To Cite: Gürbüz, R., Alma, M.H., Alptekin, H & Tülek, C. (2024). Assessing the Organic Mulch Thickness for Effective Weed Suppression, Improved Soil Conditions, and Enhanced Crop Yield in *Capsicum annuum* L. Cultivation. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 18-38.

Performance of Some Organic Mulch Materials for Weed Suppression, Soil Conditions and Yield in *Capsicum annuum* L. Cultivation

Ramazan GÜRBÜZ^{1*}, Mehmet Hakkı ALMA², Harun ALTEKİN¹, Cemal TÜLEK¹

Highlights:

- Organic Mulch Materials Effectively Controls Weeds and Increases Crop Yield in *Capsicum annuum* L. Cultivation
- Organic Mulches Enhances Soil Temperature, Moisture, and Crop Growth

ABSTRACT:

The aim of this study was to investigate the effectiveness of different organic mulch materials and thicknesses in controlling weeds, improving soil temperature and moisture, and increasing crop yield in *Capsicum annuum* L. cultivation. The experiment was conducted in 2022, using three types of mulch materials (grass, chopped paper, wheat straw) and three different thicknesses (5 cm, 10 cm, 15 cm). A total of 22 weed species were identified in the experimental area, and statistical analysis revealed significant differences in all parameters between the mulch treatments and the control group. The use of organic mulch resulted in better weed control, with an increase in mulch thickness corresponding to greater suppression of annual weed species. The highest effect on weed dry weight was observed in the 15-cm paper mulch, which also produced the highest yield (3940.48 kg/da). The study also showed that soil temperature was lower and soil moisture was higher in all mulch treatments compared to the bare soil control group, with some fluctuations observed at times. Overall, the findings suggest that the use of organic mulch is crucial in arid and semi-arid regions for effective weed control, water conservation, improved water efficiency, reduced soil evaporation, and increased pepper yield.

Keywords:

- Mulching
- Weed,
- Chili pepper,
- Yield
- Soil properties

¹ Ramazan GÜRBÜZ ([Orcid ID: 0000-0003-3558-9823](#)), Harun ALPTEKİN ([Orcid ID: 0000-0001-9319-311X](#)), Cemal TÜLEK ([Orcid ID: 0000-0003-3898-9646](#)), İğdır University, Faculty of Agriculture, Department of Plant Protection, İğdır, Türkiye

² Mehmet Hakkı ALMA ([Orcid ID: 0000-0001-6323-7230](#)) Department of the Biosystems Engineering, Agriculture Faculty, İğdır University, İğdır, Türkiye

*Corresponding Author: Ramazan GÜRBÜZ, e-mail: r_grbz@yahoo.com

INTRODUCTION

Capsicum annuum L., commonly known as Capia pepper, is a highly valued and widely cultivated crop in the Solanaceae family due to its multiple uses as a spice, fresh or dried vegetable, and processed food ingredient. Capia pepper is also known for its high nutritional value, containing essential vitamins such as A, C, and E, carotenoids, phenols, flavonoids, and minerals such as potassium, sodium, calcium, iron, copper, and manganese. Moreover, Capia pepper seeds are rich in essential fatty acids and bioactive phytochemicals, making them a valuable food source (Bosland and Votava, 2000; Rodriguez-Burruezo et al., 2009; Hervert-Hernández et al., 2010; Mateos et al., 2013; Yılmaz et al., 2015). In this context, it is important to study the factors affecting Capia pepper cultivation, such as weed control and soil management practices, to optimize its growth, yield, and quality.

According to the Food and Agriculture Organization (FAO, 2023), the worldwide pepper cultivation area was 2,055,310 hectares, and the global pepper production was 36,286,644 tons in 2021. The Asian continent had the highest production rate of 67.9%, followed by America (11.5%), Europe (10.8%), and Africa (9.6%). China was the leading producer of pepper in the world in 2021, with a production amount of 16.7 million tons, followed by Türkiye, Indonesia, and Mexico. (FAO, 2023). In Türkiye, 763.977 peppers were planted in 2022, and 47.5% of them were Capia Pepper. The total pepper production was 3.018.775 tons, of which 49% was capia pepper. In Iğdır, in 2022, 1.777 decares of land were used to plant pepper, and 26.7% of them were capia pepper. The production of pepper in Iğdır was 3400 tons, and 48.9% of them were capia pepper (TÜİK, 2023).

Pepper is a significant crop worldwide and in Türkiye, serving as a crucial cultural plant and food source. Nevertheless, various factors can influence the yield and quality of pepper. Among these factors, weeds play a critical role in reducing the fruit yield and quality of pepper cultivation. Weeds have a detrimental effect on pepper plant growth and hinder fruit yield and quality. (Marques et al., 2017). Especially after planting, pepper seedlings are extremely low in competition with weeds due to their slow growth (Norsworthy et al., 2007). Yield losses have been reported to range from 43% to 97% depending on weed density (Patel et al., 2004; Darren et al., 2008). Many studies have reported that the pepper has low competitiveness with weeds (Darren et al., 2008; Coelho, 2013). Organic vegetable growers consider weed management to be the most important production issue as there are few effective weed control options for organic production (Beveridge and Naylor, 1999). Organic vegetable growers suffer significantly from weeds (Beveridge and Naylor, 1999). One of the most important challenges faced by pepper growers is weed management (Webster, 2010).

Chemical control methods have become the preferred choice for controlling weeds in agricultural areas due to their affordability, ease of application, and quick efficacy (Kitiş, 2011). Herbicides, which are used extensively to control weeds (Bo et al., 2017; Su, 2020), negatively affect human health due to their incorrect and frequent use (Jabłońska-Trypuć et al., 2019), cause serious environmental and ecological problems (Sardana et al., 2017). In addition, excessive use of herbicides causes weed resistance (Bo et al., 2017; Peterson et al., 2018).

Mulching offers an alternative approach to combat the negative consequences of chemical control and address weed problems. It involves spreading diverse cover materials on the soil surface to reduce weed populations, prevent moisture loss, and enhance crop yield (Nalayini, 2007; Kader et al., 2019). Mulches have the potential to suppress weed growth by creating shade (Rathore et al., 1998). When applied to the soil surface, mulches act as a barrier, obstructing light and inhibiting the

germination of small-seeded weed species (Iqbal et al., 2020). They also physically impeded the emergence of weeds from the soil (Ahmad et al., 2020). Moreover, mulches safeguard plant seeds, promote soil fertility and productivity (Ghosh et al., 2015), and aid in moisture retention, reducing evaporation and soil water loss while regulating and balancing soil temperature (Jordan et al., 2010). Mulching also contributes positively to the preservation of water and soil (Kasirajan and Ngouajio, 2012). Consistent soil moisture levels reduce the energy expended by plants for water uptake, ultimately enhancing both yield and quality (Fan et al., 2017). By maintaining moisture in the root zone, mulching reduces the overall irrigation water requirement and increases the interval between irrigations (Schonbeck and Evanylo, 1998). Research indicates that organic mulches enhance production by lowering the soil temperature and evaporation rates (Sarkar et al., 2007) while promoting the formation of organic matter and soil nutrient cycling through decomposition (Nair and Ngouajio, 2012). In order to preserve soil and moisture/water, moderate temperatures, and improve soil health, the widespread use of mulching materials, especially in rainy conditions, is recommended to increase agricultural productivity (Bajorien et al., 2013). Global temperatures have risen due to rapid industrialization and urbanization, causing disruptions to agro-ecological systems worldwide. Consequently, environmentally friendly agricultural practices are essential for sustainable food production (Iqbal et al., 2020). Additionally, water scarcity has intensified due to climate change, population growth, and pollution of freshwater resources by pollutants such as heavy metals. The degradation of land resources has also become a pressing concern. Therefore, there is a need for cost-effective and accessible solutions. Mulches play a crucial role in achieving the sustainability objectives of modern agricultural systems. It is vital to select the most suitable mulch type, considering factors such as soil type, environmental conditions, specific targets, and the intended purpose of the mulch (Pramanik et al., 2015; Jabran, 2019).

Agriculture plays a crucial role in sustaining global food production, and its practices have a significant impact on the environment. One common technique used in farming is mulching, which involves covering the soil with a protective layer to conserve moisture, suppress weed growth, and enhance crop yield. While mulching has numerous benefits, there is growing concern about the negative environmental consequences associated with the use of traditional plastic mulch materials. For the reason described above, widely used plastic mulch materials cause damage to the environment because they break down, leave residue in the field after harvest and are not recyclable.

Non-plastic mulches are environmentally sustainable because, unlike plastic, they biodegrade quickly, preventing long-term damage. They leave no residue, preventing soil and water pollution. They are recyclable and enrich the soil, promoting healthier plants. Non-plastic options require fewer chemicals and support local economies by using local materials, reducing the carbon footprint.

MATERIALS AND METHODS

The study was conducted in Iğdir University Agricultural Application and Research Center (TUAM) (39°55'45.6"N 44°05'42.3"E) in 2022, using the Barça F1 Capia pepper variety. To measure soil temperature and humidity values, a temperature and humidity logger with a temperature range of -30 to +60°C and a humidity range of 0% to 99% RH was employed.

Information on the general properties and application rates of the mulch materials, monthly meteorological data from the long-term average (LTP), spanning the years 2022 and 1941-2022, and the soil properties of the research area are presented in Table 1-3, respectively.

Performance of Some Organic Mulch Materials for Weed Suppression, Soil Conditions and Yield in *Capsicum annuum* L. Cultivation

Table 1. General properties and application rates of mulch materials

Code	Used Materials	General Features	Application Quantities
CP - 5 cm	Clipping paper 5 cm	1 cm vertically cut sheets of paper	1.000 kg/da
CP - 10 cm	Clipping paper 10 cm	-	2.000 kg/da
CP - 15 cm	Clipping paper 15 cm	-	3.000 kg/da

Table 1. General properties and application rates of mulch materials

CTG - 5 cm	Clipping grass wastes 5 cm	<i>Lolium perenne</i> 25% <i>Festuca arundinacea</i> 45% <i>Poa pratensis</i> 10% <i>Festuca rubra rubra</i> 20% mixed mown grass wastes	1.750 kg/da
CTG - 10 cm	Clipping grass wastes 10 cm	-	3.500 kg/da
CTG - 15 cm	Clipping grass wastes 15 cm	-	5.250 kg/da
WS - 5 cm	Straw 5 cm	Wheat straw	1.500 kg/da
WS - 10 cm	Straw 10 cm	-	3.000 kg/da
WS - 15 cm	Straw 15 cm	-	4.500 kg/da

Table 2. The weather conditions of the region

Months	Temperature (°C)		Precipitation (mm)		Humidity (%)	
	2022	LTP (1941-2022)	2022	LTP (1941-2022)	2022	LTP (1941-2022)
March	5.1	6.2	17.7	22.1	54.8	52.2
April	15.7	13	24.7	33.8	44.1	49.9
May	17.1	17.7	50.5	46.5	53.8	51.5
June	24.5	22.1	22.3	32	47.5	47.3
July	27.7	25.9	1.4	13.7	37.5	45.3
August	27.9	25.3	2.3	9.7	42.3	47.1
September	23.1	20.4	5.1	11.5	41.9	46.2
October	15.4	13.1	12	26.3	49.6	48.53

(MS, 2023): LTP: Long-term period

Table 3. Soil characteristics of the experimental area

Soil properties	Units	Trial area
Profile depth	cm	0-30
Texture	-	Clay- Loamy
Phosphorus (P ₂ O ₅)	kg da ⁻¹	0.8
Lime (CaCO ₃)	%	11.32
Potassium (K ₂ O)	kg da ⁻¹	9.28
PH	-	7.9
Total salt	mmhos/cm	2
Organic matter	%	1.8

Experimental Setup and Plants Care

The pepper seedlings were planted using a row spacing of 50x80 cm on April 29, 2022. The seedlings were placed in the soil with 2/3 of their height below the ground and 1/3 above the ground. Prior to planting, NPK fertilizer at a rate of 30 kg/da was mixed into the soil. Following the planting of the seedlings, a drip irrigation system was established, and the first irrigation took place immediately after planting. Subsequent irrigation was carried out once a week, taking into consideration both rainfall levels and the water requirements of the plants.

The experiment was set up according to randomized block trial design, consisting of 4 replications and 11 characteristics in a total of 44 parcels. Each character was assigned a plot size of 6.75 m² (4.5 × 1.5 m), with a distance of 0.5 m between the plots and 1 m between the blocks. The overall trial area covered 419.25 m². To demarcate the plots, laths were fixed to the ground and ropes were used for the strips.

Straw, grass and chopped paper applications were compared, with weedy and unweedy control. The mulch materials were lie down to soil at 5, 10, and 15 cm thickness. The mulch materials were laid on June 10, 2022, ensuring that the pepper seedlings were not covered during this process.

Determination of weed species and densities in the experimental area

The primary objective of the study was to determine the weed species and their densities in the trial area before applying mulch. For this aim, a 1 m² wooden frame was placed in the trial area, and weeds were counted within the frame which were randomly thrown. This process allowed to the identification of weed species present in the trial area as well as the density of each species. The density of weeds was calculated using the arithmetic mean. To calculate weed densities, the total number of plants observed per m² in the surveys was divided by the number of surveys conducted. Subsequently, the densities of each weed species were determined according to the methodology described by Odum (1971).

The density of weeds (plants/m²) was calculated using the formula B/m , where "B" represents the total number of individual plants observed in the samples, and "m" represents the total number of square meters surveyed. Additionally, the density of weed species in the trial area was evaluated using a scale (Üstüner and Güncan, 2002) (Table 4).

Table 4. Scale used for weed density

Scale	Density Level	Density (plants/m ²)
A	High dense	10+
B	Dense	1–10
C	Middle dense	0.1–1
Ç	Low dense	0.01–0.1
D	Rare	Less than 0.01

Effects of mulching on weed species

As mulch materials, straw, grass and paper were applied at 5, 10, and 15 cm thickness to determine the effect on weed emergence. After the mulch materials were applied, weed densities in square meters were counted twice a month. A total of 7 counts were done during the study period on June 30, July 17, July 30, August 15, August 30, September 15, and September 30, 2022. Weed densities were assessed both for the entire parcels and for individual weed species. Specifically, weeds that only emerged in the parcels with mulch materials were separately counted based on their species. The densities of weeds per square meter were then evaluated for each plot after considering the different weed species. The weed species *Sorghum halepense*, *Convolvulus arvensis* and *Xanthium strumarium* were evaluated individually due to their consistent emergence in the plots where the mulch materials were applied. Other weed species were assessed collectively when their emergence was not uniform. Additionally, hoeing was conducted in plots where weed emergence was observed to maintain weed-free conditions.

To assess the weed density in all treatments, 1 m² frames will be employed. The density values for each survey date will be calculated using the density formula established by Odum (1971). This involves dividing the total number of weeds observed by the total area covered during the counting process to determine the densities in each treatment.

Effect of mulching on weed dry weight

Prior to the final pepper harvest, the weeds present in all plots will be individually removed from the soil surface, collected in paper bags, and transported to the Herbology Laboratory. Once in the laboratory, the weed samples will be placed in an oven and subjected to a temperature of 70 °C for 24

hours to achieve complete dryness. Subsequently, the dried weed samples will be weighed individually, and the corresponding numerical data will be recorded. This process will allow for the determination of weed dry weights in each plot. Furthermore, the percentage effects of the other plots, compared to the weed control plots, on the weed dry weights will be assessed to evaluate their impact.

Effect of mulching on soil temperature and moisture

Data loggers were utilized to monitor temperature and humidity during the operation period from August 9th to August 10th, 2022. These data loggers were placed at a depth of 5 cm into the soil within the 10 cm thick bare ground plots, which served as the control. The measurements commenced at 00:00 on August 9th, 2022, and data were recorded every hour throughout the duration of the operation.

The Effect of mulching on pepper yield components and yield

During the study, the pepper harvest took place between July 28th, 2022, and October 1st, 2022. Considering the market conditions at the time of harvest, the harvested pepper fruits were transported to the Herbiology Laboratory located at the Şehit Bülent Yurtseven campus of the Faculty of Agriculture at Iğdır University. Various parameters were determined for the pepper fruits collected from each plot, including plant height (in centimeters), number of fruits per plant, fruit weight (in grams), yield per plant (in kilograms), and overall yield (in kilograms per hectare). These values were then compared to the weedy and weedy-free (hoeing-hand weeding) control plots, in the mulched plots.

Statistical analysis

The experimental design employed in this study followed a factorial model within a completely randomized block design. The treatments consisted of herbicide application or no herbicide application, as well as weed-free or weedy checks. To ensure sufficient statistical effects, four replications were conducted, with each replication consisting of ten plants. The obtained data were subjected to one-way variance analysis, and mean comparisons were performed using Duncan's multiple range test with a significance level of $p < 0.05$, using SPSS 22 software. To further analyze and interpret the results, several statistical techniques were employed. Firstly, the data underwent transformation or normalization as required. Subsequently, correlation analysis was conducted using JASP software to examine the relationships between variables. Heat map clustering using SR plot software was employed to visually represent the clustering patterns of the data. Principal component analysis (PCA) was performed using PAST software to identify key components explaining the variation in the dataset. Lastly, network plot analysis, also using PAST software, was employed to investigate complex relationships among the variables.

RESULTS AND DISCUSSION

Weeds Detected in the Trial Area

A total of 22 weed species from 9 different families were identified in the trial area. These species included one parasite, one narrow-leaved, and seven broad-leaved weeds. Among the 22 weed species, the families with the highest number of species were Poaceae (5 species), Amaranthaceae (5 species), and Brassicaceae (4 species) (Table 5). Previous studies by Pamukoğlu (2011) reported a total of 20 weed species from 15 families, including 1 parasitic, 2 monocotyledons, and 12 dicotyledons. The families with the highest number of weed species were Poaceae, Asteraceae, and Amaranthaceae. We also detected weed species such as *X. strumarium*, *S. halepense*, *C. arvensis*, *Seteria* spp., *A. retroflexus*, and *C. album*, which were similar to those found in the trial area.

Performance of Some Organic Mulch Materials for Weed Suppression, Soil Conditions and Yield in *Capsicum annuum* L. Cultivation

Similarly, the highest number of weed species was recorded in *Capsicum annuum* cultivation; 22 weed species from 16 families, mainly Poaceae, Asteraceae, Amaranthaceae and Solanaceae (Argün-Yıldız, 2019). Furthermore, Sırrı and Özasan (2020) identified a total of 52 weed species belonging to 20 different families in their study conducted in vegetable production areas of Siirt province. Among these families, 2 were monocotyledons and 18 were dicotyledons. Notably, the families with the highest diversity of weed species were Poaceae (10 species), Asteraceae (8 species) and Fabaceae (6 species). The weed species identified in their research included *S. halepense*, *S. viridis*, *C. dactylon*, *A. retroflexus*, *X. strumarium*, *H. europaeum*, *C. arvensis*, *A. pseudalhagi* and *P. oleracea*. Interestingly, the weed species found in their study showed similarities to those previously documented. Similarly, the study by Torun (2022) identified 18 weed species belonging to 12 different families. The families with the highest number of weed species were Poaceae (4 species), Fabaceae (3 species) and Amaranthaceae (2 species). The weed species *S. viridis*, *A. retroflexus*, *H. europaeum*, *C. arvensis* and *P. oleracea* found in our study are similar to the weed species found in our study.

Table 5. Some systematic features and densities (number/m²) of weeds

Family	Scientific Name	Common Name	Life Cycle	Density (adet/m ²)	Density scale
Narrow-leaved					
Poaceae	<i>Sorghum halepense</i> (L.) Pers.	Johnson grass	P	12.25	A
	<i>Phragmites</i> sp.	Common reed	P	1	B
	<i>Setaria viridis</i> L.	Green foxtail	A	0.6	C
	<i>Setaria verticillata</i> (L.) P.B.	Bristly foxtail	A	0.75	C
	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.	Bermuda grass	P	1.5	B
Broad-leaved					
Amaranthaceae	<i>Amaranthus retroflexus</i> L.	Redroot pigweed	A	0.5	C
	<i>Amaranthus blitoides</i> S. Watson	Prostrate pigweed	A	0.1	C
	<i>Atriplex nitens</i> Schkuhr.	Saltbush	P	0.5	C
	<i>Chenopodium album</i> L.	Common lambsquarters	A	2.25	B
	<i>Suaeda altissima</i> (L.) PALL	Seablite	A	0.5	C
Asteraceae	<i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop.	Canada thistle	P	0.5	C
	<i>Xanthium strumarium</i> L.	Common cocklebur	A	1.75	B
Boraginaceae	<i>Heliotropium europaeum</i> L.	Common heliotrope	A	0.05	Ç
Brassicaceae	<i>Sinapis arvensis</i> L.	Wild mustard	A	0.15	C
	<i>Descurainia sophia</i> (L.) Webb. Ex Prant.	Flixweed	A	0.15	C
	<i>Cardaria draba</i> (L.) Desv.	Hoary cress	P	0.05	Ç
Convolvulaceae	<i>Myagrum perfoliatum</i> L.	Musk weed	A	0.2	C
	<i>Convolvulus arvensis</i> L.	Field bindweed	P	1.3	B
Fabaceae	<i>Alhagi pseudalhagi</i> (BIEB.) DESV.	Camel-thorn	P	0.15	C
Portulacaceae	<i>Portulaca oleracea</i> L.	Common purslane	A	0.1	C
	<i>Polygonum aviculare</i> L.	Common knotgrass	A	0.05	Ç
Parasite					
Cuscutaceae	<i>Cuscuta</i> spp.	Dodder	Parasite	0.1	C

Life Cycle—A: Annual, P: Perennial; A = High density = >10.00 m², B = Intensive = 1.00–10.00 m², C = Medium = 0.10–1.00 m², Ç= Low density = 0.01–0.10 m²

Among the weed species identified in the experimental area, the five species with the highest density were as follows: *S. halepense* (12.25 number/m²), *C. album* (2.25 number/m²), *X. strumarium* (1.75 number/m²), *C. dactylon* (1.5 number/m²), and *C. arvensis* (1.3 number/m²). Furthermore, based on the weed species detected in our study, there was one species with high density (H: 10+ number/m²), five species with dense density (H: 1-10 numbers/m²), thirteen species with medium density (H: 0.1-1 number/m²), and three species with low density (H: 0.01-0.1 number/m²) (Table 6).

In another studies conducted in chili pepper fields located in Southeast Anatolia region of Türkiye, the dense weed species were *C. rotundus* (16.88 number/m²), *X. strumarium* (9.36

Performance of Some Organic Mulch Materials for Weed Suppression, Soil Conditions and Yield in *Capsicum annuum* L. Cultivation

number/m²), *S. halepense* (8.64 number/m²), and *C. arvensis* (5.48 number/m²) in Kahramanmaraş province (Pamukoğlu, 2011), whereas, *P. oleracea* (9.6 number/m²), *S. nigrum* (3.2 number/m²), and *S. halepense* (1.6 number/m²) in Siirt province (Sirri and Özasan, 2020). On the other hand, the highest dense species in vegetable areas in Mediterranean region were reported as *A. retroflexus* (1.01 number/m²), *E. colonum* (0.34 number/m²), and *E. indica* (0.13 number/m²) (Torun, 2022). The clear parallelism is evident when comparing the weed species and their densities detected in the aforementioned studies with the results of our own study. Nevertheless, the differences in weed species found in different studies can be attributed to regional differences, as certain regions tend to show differences in both weed species and densities (Günca and Karaca, 2018).

Effect of mulching on weed species and population

Significant differences ($p < 0.01$) were observed in all the conducted counts to assess the impact of mulch materials on weeds (Table 6). The influence of different mulch materials and thicknesses on weed populations in pepper cultivation varied depending on the specific mulch materials and thicknesses employed. In general, it was found that increasing the thickness of the mulch layer had a more pronounced effect on weed populations. Within the recorded measurements, the plots with a 15 cm mulch thickness incorporating paper and straw materials had the lowest weed density at the initial assessment with a count of 0.25 plants/m². Throughout all subsequent measurements, the plots with 15 cm of paper mulch had consistently lower weed densities, ranging from 2.00 to 4.00 plants/m² (Table 6).

Table 6. Number of weeds

Applications	1. assessment	2. assessment	3. assessment	4. assessment	5. assessment	6. assessment	7. assessment
CTG - 5 cm	6.00 b	15.00 b	18.00 b	22.00 b	22.75 b	22.75 b	22.75 b
CTG - 10 cm	4.00 b	10.00 cd	14.00 c	14.25 de	15.75 d	16.00 d	16.00 d
CTG - 15 cm	1.50 c	5.00 ef	8.00 e	9.00 f	10.00 f	10.50 f	10.50 f
CP - 5 cm	5.00 b	9.00 d	14.00 c	16.00 d	18.00 cd	18.25 c	18.25 c
CP - 10 cm	1.00 c	6.00 e	7.00 ef	7.50 fg	8.25 fg	8.50 f	8.50 f
CP - 15 cm	0.25 c	2.00 gh	2.00 g	2.68 h	3.62 h	4.00 g	4.00 g
WS - 5 cm	5.00 b	12.00 c	17.00 b	19.00 c	19.75 c	21.00 b	21.00 b
WS - 10 cm	1.50 c	7.25 de	11.00 d	12.00 e	13.00 e	13.25 e	13.25 e
WS - 15 cm	0.25 c	3.00 fg	5.00 f	5.25 g	6.00 gh	6.00 g	6.00 g
Weed-free	0.00 c	0.00 h	0.00 g	0.00 j	0.00 j	0.00 h	0.00 h
Weedy	9.00 a	24.00 a	38.00 a	47.00 a	54.50 a	58.00 a	58.00 ±a
Mean	3.04	8.47	12.18	14.06	15.60	16.20	16.20
F	15.141	54.094	151.609	229.377	252.831	432.574	432.574
p-value	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
R ²	0.821	0.943	0.979	0.986	0.987	0.992	0.992

Each evaluation was compared within itself. The differences between the means with the same letter are not significant at the 0.05 level.

In the first counting, the highest weed density was observed in the plots laid out 5 cm grass mulch (6 number/m²). Subsequent counts consistently showed that the highest weed densities were obtained in the plots applied 5 cm grass mulch. Furthermore, throughout all the countings, the weed control plots consistently exhibited the highest weed density, falling into a single statistical group. The weed density in these plots was 9 number/m² in the first counting, but it increased to 58 number/m² in the last counting (Table 6).

Weed densities generally increased between counts and varied depending on the weed control methods (Ateş, 2007). The highest weed densities were observed in the weed control plots (129

number/m² and 172.25 number/m² at first and second year). Similar to our result, Jodaugiene et al. (2006) stated that increasing the mulch thickness resulted in better weed control, with greater effects observed on annual weed emergence compared to perennial weeds. These findings align with our study. In general, the level of weed control is influenced by the amount of mulch biomass (Teasdale and Mohler, 2000). Çağlar (2022) reported the lowest weed density in plots with a 15 cm thick paper mulch (3.00 numbers/m²), while the highest weed density among the mulch materials was observed in plots with a 5 cm thick grass mulch (29.00 numbers/m²). Increasing the thickness of the mulch materials generally led to better weed control. Kaya (2011) indicated that a mulch thickness of 10 cm was most effective and that the impact of the treatments on annual weed emergence was greater than that on perennial weeds. In our study, increasing the mulch thickness resulted in a decrease in weed density, which is consistent with the aforementioned research findings.

It is determined that the effects of mulch materials on weed species varied in the study. Specifically, *S. halepense*, *C. arvensis*, and *X. strumarium* were primarily evaluated due to their homogeneous emergence in the mulch materials. Additionally, other weed species were observed in the plots mulch materials laid out, but when their emergence was not homogeneous, they were evaluated as a whole in terms of weed species seen in the trial area (Figure 1).

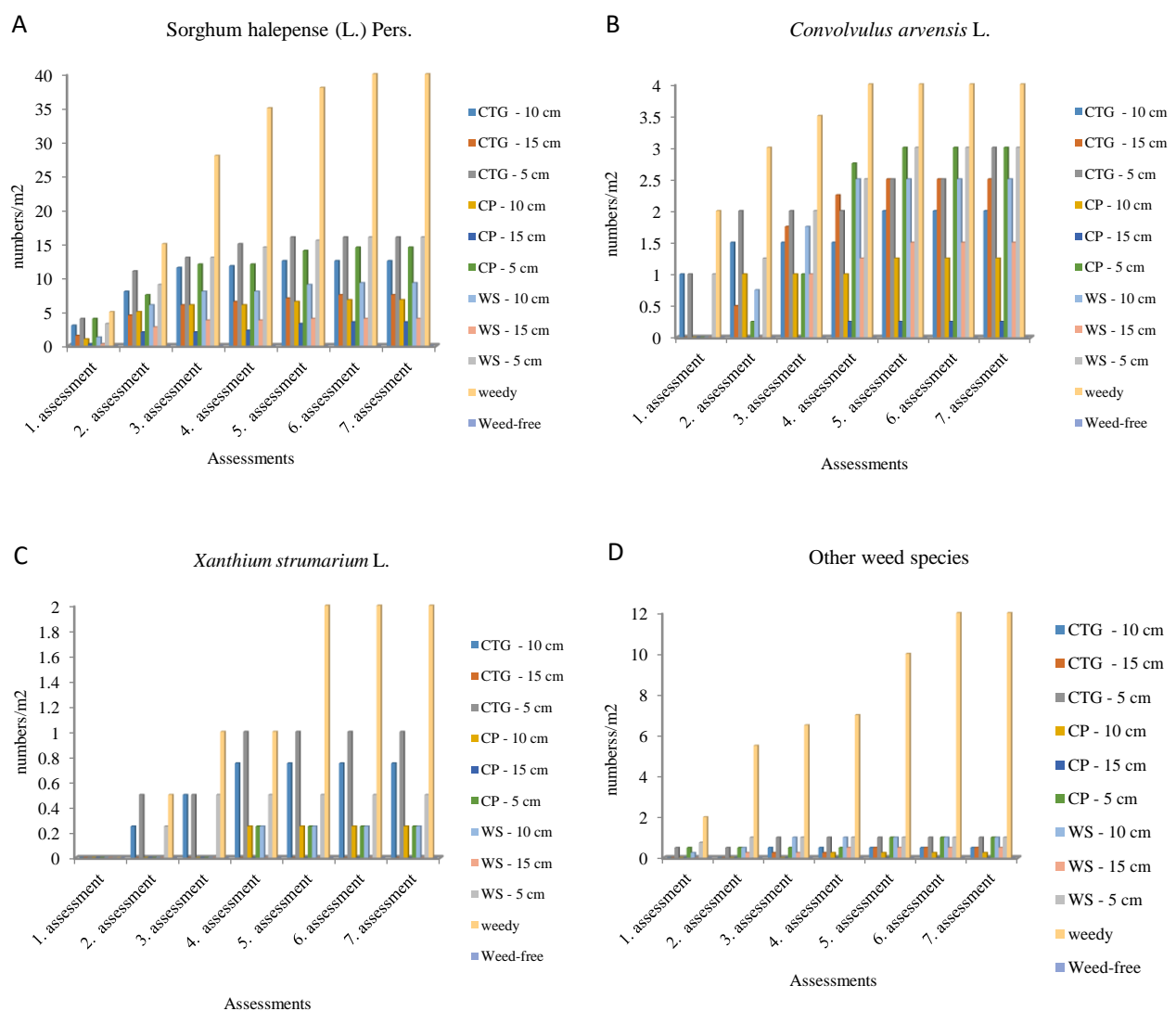


Figure 1. Effect of mulching on *S. halepense* (A), *C. arvensis* (B), *X. strumarium* (C), other weed species (D)

In the final counting, the lowest density of *S. halepense* was observed in the Paper 15 plots (3.5 number/m²), while the highest density was found in the Grass 5 and Hay 5 plots (16 number/m²) (Figure 1A). For *C. arvensis*, the lowest density was determined in the Paper 15 plots (0.25 number/m²), whereas the highest density was observed in the Grass 5 plots (3.5 number/m²) in the last count (Figure 1B). In the initial count, *X. strumarium* did not emerge in any of the mulched plots. However, in the final counting, the highest density of *X. strumarium* was recorded in the Grass 5 plots (1.00 number/m²). It was also noted that *X. strumarium* did not emerge in three plots within the mulched area (Figure 1C). In the last count, the highest density of other weed species, which were collectively evaluated in the countings conducted in the study, was observed in the Grass 5, Straw 5, Paper 5, and Straw 10 plots (1.00 numbers/m²). Interestingly, no other weed species emerged in the Paper 15 plots at all. Throughout all the counts, the weed control plots consistently exhibited the highest weed densities (Figure 1D). Kaya (2011) reported the emergence of *A. myosuroides*, *Amaranthus* spp., *C. album*, *C. arvensis*, *C. juncea*, *C. arvensis*, *M. chamomilla*, *S. arvensis*, *S. nigrum*, *S. oleraceus*, *S. halepense*, *S. media*, and *X. strumarium* weed species in the mulch-laid plots. These findings align with the emergence of *S. halepense*, *X. strumarium*, and *C. arvensis* weed species observed in our study. Furthermore, the total weed densities recorded in the mulch plots were 4.77 numbers/m² for straw, 3.88 numbers/m² for barley, 3.77 numbers/m² for vetch, 0.77 numbers/m² for clover, and 2.22 numbers/m² for canola. Jodaugiene et al. (2006) stated that increasing mulch thickness improved weed control and had a greater impact on annual weed emergence compared to perennial weeds. A continuous increase in weed densities between the first and last counts was also determined in another study (Çağlar, 2022) and the emergence of *S. halepense*, *C. arvensis*, and *X. strumarium* were recorded in the plots with mulch materials laid out. These findings were consistent with the increasing weed densities observed in our study, and *S. halepense* was the most prevalent weed species throughout the countings. Furthermore, the highest weed density was consistently found in the weed control plots. These results align with the findings of the aforementioned studies, demonstrating similarities with our study.

Effect of mulching on weed dry weight

Statistically, there were no significant differences in the effects of various mulch materials with different thicknesses on weed dry weights in Chili pepper ($F=60.232$ and $p < 0.01$). The study revealed that weed dry weights varied depending on the type and thickness of the mulch materials (Table 7).

Table 7. Weed dry weights

Applications	Weed dry weights (g/m ²)	Rate (%)
CTG - 5 cm	202.63bc	63.89
CTG - 10 cm	180.70bcd	67.8
CTG - 15 cm	139.40de	75.16
CP - 5 cm	230.30b	58.96
CP - 10 cm	89.00e	84.14
CP - 15 cm	54.50ef	90.28
WS - 5 cm	224.68b	59.96
WS - 10 cm	162.56cd	71.03
WS - 15 cm	60.00ef	89.3
Weed-free	0.00f	100
weedy	561.25a	0
Mean	173.18	
F	60.232	
p-value	0.00	
R ²	0.948	

The differences between the means with the same letter are not significant at the 0.05 level.

The lowest weed dry weight was observed in the paper 15 (54 g/m²) and straw 15 (60 g/m²) plots among the different mulch materials. Conversely, the highest weed dry weights were recorded in the paper 5 plots (230.30 g/m²). The weed control plots exhibited the highest weed dry weight, reaching 561.25 g/m² (Table 7). Similar findings were reported by Çağlar (2022), the lowest dry weight (42 g/m²) in 15 cm thick paper plots and the highest dry weight in 5 cm grass plots (210.3 g/m²). Grassbaugh et al. (2004) and Gurbuz et al. (2021) also demonstrated the effectiveness of mulch materials in controlling weeds, with dry weights ranging from 72.50 g/m² to 525.00 g/m². Tülek (2021) found the lowest weed dry weight in paper plots (22 g/m²) and the highest in weed control plots (247.5 g/m²). Similarly, Alptekin and Gürbüz (2022) reported weed dry weights of 67.63 g/m² and 45.12 g/m² in their paper plots for the first and second years, respectively. The findings of Usanmaz Bozhüyük et al. (2022) align with the results obtained in our study. Regarding the rate of weed dry weight, the highest rate was observed in the paper 15 plots (90.28%), while the lowest rate was found in the paper 5 plots (58.96%) (Table 8). Ates and Uygur (2013) and Hammermeister (2016) have also highlighted that mulch application can provide partial or complete control of weeds. It is indicated by our data that weeds were predominantly suppressed. Additionally, a percentage effect on weed dry weight of 76.26% in the first year and 81.82% in the second year for their paper plots was reported by Alptekin and Gürbüz (2022).

The effect of mulching on pepper yield and yield components

To assess the impact of various mulch materials and thicknesses on pepper yield and yield components; plant height, number of fruits per plant, fruit weight, fruit length, fruit diameter, yield, and yield per plant, were evaluated. The results revealed that all of these parameters were significantly influenced by the mulch applications ($p < 0.05$) (Table 8).

Table 8. Pepper yield and yield components

Applica-tions	Plant height (cm)	Fruit number (number/ plant)	Fruit weight (gr)	Fruit length (cm)	Fruit diameter (cm)	Yield per plant (kg/ plant)	Grain yield (kg/da)
CTG - 5 cm	85.75 cde	41.50 de	27 a	9.50 d	3.41 d	1.13 de	2.843.14 de
CTG - 10 cm	100.75 b	44.19 bcd	27a	9.10 de	3.80 cd	1.21 cde	3.032.66 cde
CTG - 15 cm	112.25 a	46.75 bc	30a	13.80 a	4.50 b	1.41 b	3.534.61 b
CP - 5 cm	80.25 de	37.20 f	29a	12.40 b	3.97 c	1.09 e	2.739.12 e
CP - 10 cm	91.75 bcd	48.00 ab	28a	10.82 c	3.80 cd	1.35 bc	3.393.68 bc
CP - 15 cm	93.00 bc	51.15 a	31a	14.20 a	5.40 a	1.57 a	3.940.48 a
WS - 5 cm	78.50 e	39.25 ef	27a	8.70 e	3.80 cd	1.08 e	2.709.72 e
WS - 10 cm	92.50 bcd	40.95 def	29a	12.50 b	4.30 bc	1.20 de	3.000.00 de
WS - 15 cm	100.00 b	43.15 cde	29a	12.80 b	4.80 b	1.25 cd	3.138.63 cd
Weed-free	88.50 bcde	39.43 ef	29a	11.20 c	4.60 b	1.16 de	2.900.99 de
weedy	52.00 f	23.89 g	21b	5.37 ±	2.80 e	0.64 f	1.246.41 f
Mean	88.65	41.40	0.028	10.94	4.10	1.19	2.952.67
F	16.113	31.912	4.264	100.594	16.949	23.214	30.961
p-value	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
R ²	0.830	0.906	0.564	0.968	0.837	0.876	0.904

The differences between the means with the same letter are not significant at the 0.05 level.

The average pepper plant height ranged from 52 to 112.25 cm, and the highest height observed in the 15-cm grass plots (Table 8). Pepper plant height was ranged from 29.38 to 51.62 cm in a similar research (Ateş, 2007). The tallest pepper plant measured 78.45 cm, while the shortest plant was 61.15 cm in The Old Brahmaputra Floodplain (Ashrafuzzaman et al. (2011).

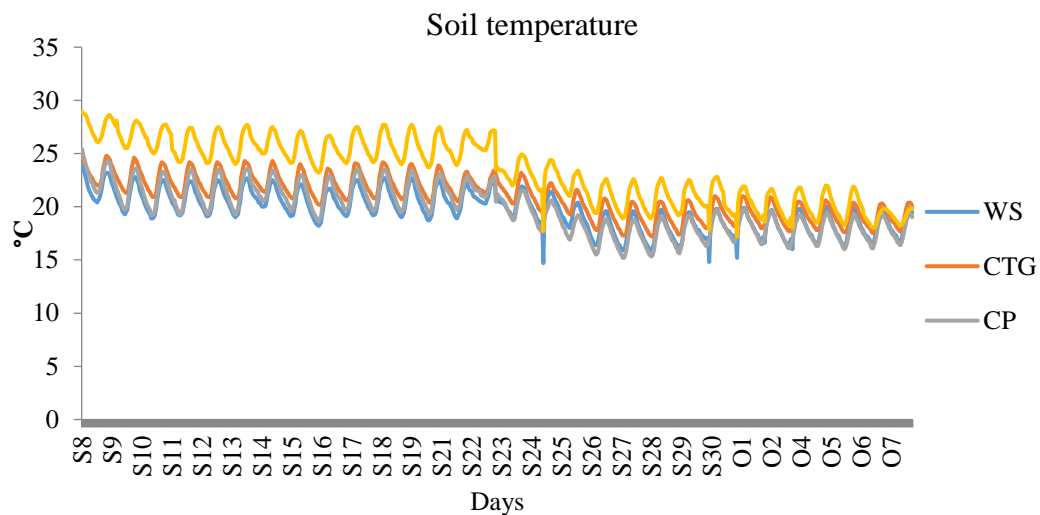
The highest fruit number was recorded in the Paper 15-cm plots with an average of 51.15. The highest pepper fruit weight was obtained in the paper 15-cm (0.31 g) and grass 15-cm (0.30 g) plots. Pepper fruit length varied from 5.37 cm to 14.20 cm, with the highest lengths observed in the paper 15-cm plots (Table 8). Azder et al. (2020) reported the largest fruit length was 14.12 cm and the narrowest was 11.63 cm in the first year. In the second year, the largest fruit length measured 16.78 cm, while the narrowest was 14.08 cm. Regarding fruit diameter, the averages ranged from 2.80 cm to 5.40 cm, with the highest diameter recorded in the 15-cm paper plots. In a study by Azder et al. (2020), fruit width ranged from 3.99 cm to 4.99 cm in the first year and from 4.37 cm to 5.24 cm in the second year. For pepper yield per plant, the highest values were obtained in the paper 15-cm plots with an average of 1.57 kg per plant and grass 15-cm plots with an average of 1.41 kg per plant (Table 8).

Pepper yield ranged from 1,246.41 kg/ha to 3,940.48 kg/ha. The highest yield was observed in the paper 15-cm (3,940.48 kg/ha) and straw 15-cm (3,534.61 kg/ha) plots. Weed control plots gave the lowest yield and yield components (Table 8). Ateş (2007) reported the highest pepper yield of 1,842.50 kg/ha in polyethylene plots in the first year, and 1,858.13 kg/ha in straw plots in the second year. The lowest pepper yield was observed in the weed control plots in both years (first year: 1,151.88 kg/ha, second year: 1,170.31 kg/ha). In another study, the highest pepper yield was reported as 3,300 kg/ha, while the lowest was 1,600 kg/ha (Argün Yıldız, 2019). Azder et al. (2020) reported pepper yields ranging from 1,991 kg/ha to 3,391 kg/ha in the first year and from 2,074 kg/ha to 4,292 kg/ha in the second year. The pepper yield was 2,820 kg/ha in the first year and 3,148 kg/ha in the second year. In a different study, the lowest pepper yield was determined as 1,346 kg/ha, and the highest as 2,133 kg/ha (Ashrafuzzaman et al., 2011).

Effect of mulching on soil temperature and moisture

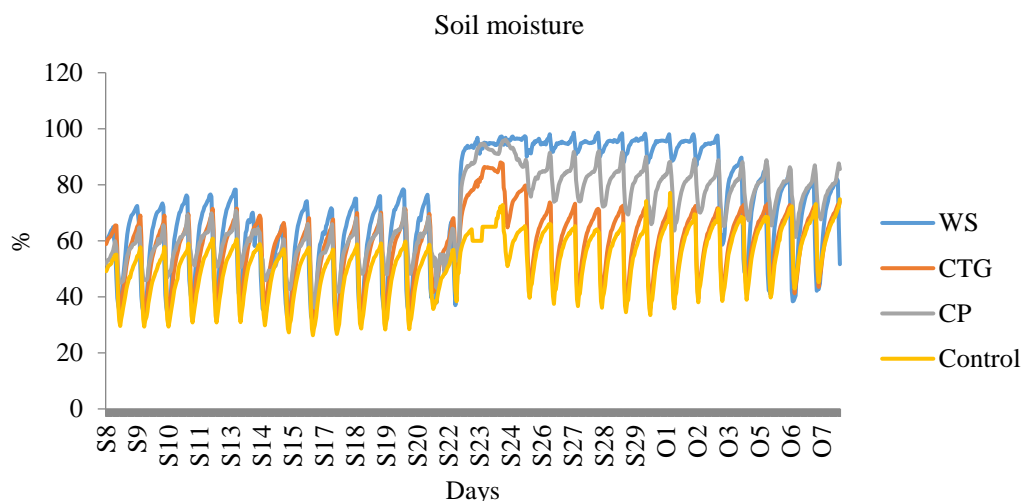
All mulch materials resulted in lower soil temperatures compared to the bare ground (control) plots. Grass exhibited the highest temperature readings, while straw generally had the lowest temperature values. At certain times, temperature reductions of 7.2°C with straw, 6.5°C with paper, and 5.3°C with grass were observed compared to the bare ground (Figure 2). Similar findings were reported by Jia et al. (2020) who observed soil temperature reductions of 2.04°C–3.52°C at a depth of 5 cm using mulch materials. Rafi and Kazemi (2021) found that one type of mulch material reduced soil temperature by 1.6°C, while the other type did not cause any significant change. According to Yusef et al. (2020a), soil temperature can vary depending on soil type, with loamy soil being around 6°C cooler than bare soil and sandy soil being approximately 3.5°C cooler. Chang et al. (2020) reported a soil temperature reduction of 0.8°C–1.4°C with straw mulch. Ramakrishna (2006) observed soil temperatures as low as 6°C at a depth of 5 cm. However, it is important to note that soil temperature reductions due to mulch materials can vary depending on factors such as the type and thickness of the mulch, soil structure, and climate (Yin et al., 2016; Xianchen et al., 2020; Alptekin and Gürbüz, 2022; Busari et al., 2023; Yin et al., 2023). Compared to the bare ground, higher moisture levels were observed in all mulch materials. Among the different mulch materials, straw exhibited the highest moisture values. Moisture levels were occasionally 60% higher in straw, 44.24% higher in paper, and 22.6% higher in grass compared to the bare ground (Figure 3). Similar findings were reported by McMillen (2013), who observed that mulch materials retained more moisture than bare

ground, preventing up to 40% water loss at a soil depth of 5 cm. Additionally, greater mulch thickness was associated with higher moisture content. Yusef et al. (2020b) found that mulch materials had 20-25% higher moisture content compared to bare ground. Burg et al. (2022) determined that straw had the highest soil moisture levels among the mulch materials. Mulching has been shown to increase soil moisture and reduce moisture loss (Yin et al., 2016; Saglam et al., 2017; Bavougian and Read, 2018; Jia et al., 2020; Alptekin and Gürbüz, 2022; Yin et al., 2023; Busari et al., 2023). The extent of moisture loss can vary depending on factors such as the type of mulch material, thickness of the mulch layer, climatic conditions, and soil properties.



S: September, O: October, 8-9-10...30-1-2-3..8: Days

Figure 2. Effect of mulching on soil temperature



S: September, O: October, 8-9-10...30-1-2-3..8: Days

Figure 3. Effect of mulching on soil moisture

Multivariate analysis of parameters and applications

In addition to a one-way analysis of variance, various statistical analyses were employed to investigate the relationships, magnitudes, and correlations of the estimated parameters linked to the independent treatments. The utilization of multivariate statistical tools has been widely recognized in the literature for effectively presenting essential study parameters, especially when dealing with

numerous dependent and independent variables. Given the pivotal roles that weed density and biomass play in both agricultural and non-agricultural contexts, correlations with other variables were explored. In this context, the correlation coefficients between the variables were initially assessed. Negative correlations between weed density and weed dry weight (-0.809 to -0.926) and all agronomic characteristics of pepper were revealed by our multivariate statistical analysis (Figure 2-3). As anticipated, a positive correlation with weed dry weight ($r=0.991^{***}$, $p<0.001$) was exhibited by weed density. However, negative correlations were observed between weed density and the following parameters: pepper yield ($r=0.887^{***}$, $p<0.001$), plant height ($r=-0.809^{**}$, $p=0.003$), number of fruits per plant ($r=-0.839^{**}$, $p=0.001$), fruit weight ($r=-0.926^{***}$, $p<0.001$), fruit length ($r=-0.815^{**}$, $p=0.002$), fruit diameter ($r=-0.829^{**}$, $p=0.002$), and yield per plant ($r=-0.857^{***}$, $p<0.001$). Similarly, negative correlations with pepper yield and yield components were exhibited by weed dry weight. When considering the overall analysis of the variables, significant and directionally consistent coefficients were consistently observed (as depicted in Figure 4 and Figure 5).

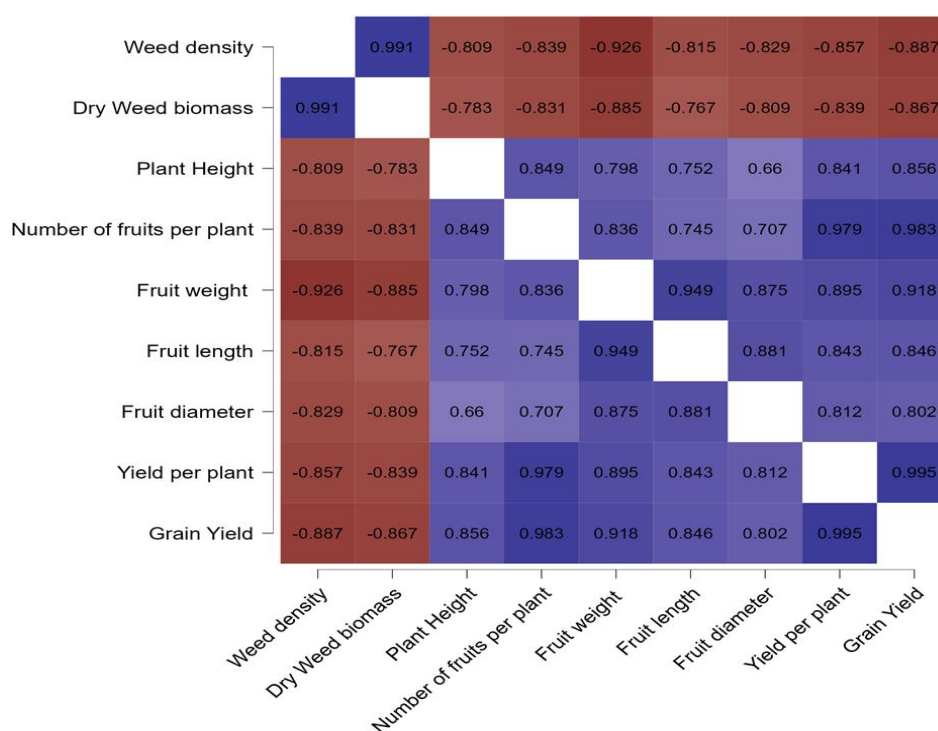


Figure 4. Correlation analysis of predicted parameters

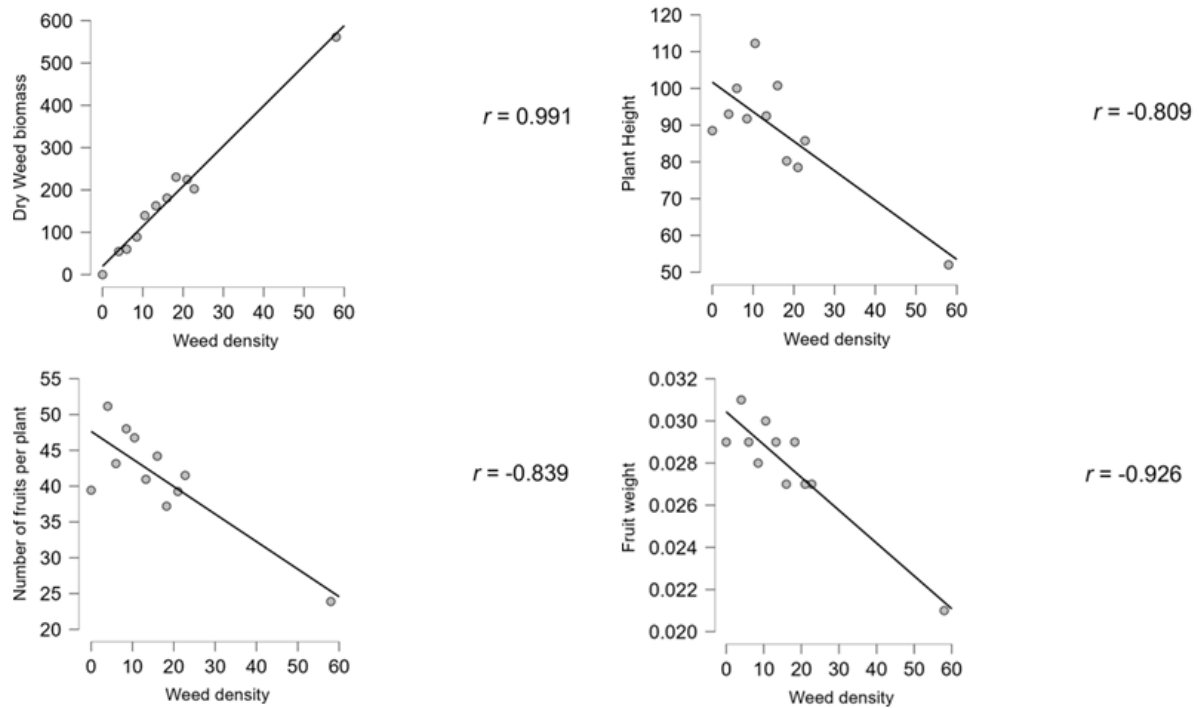


Figure 5. Weed density and other parameter correlations

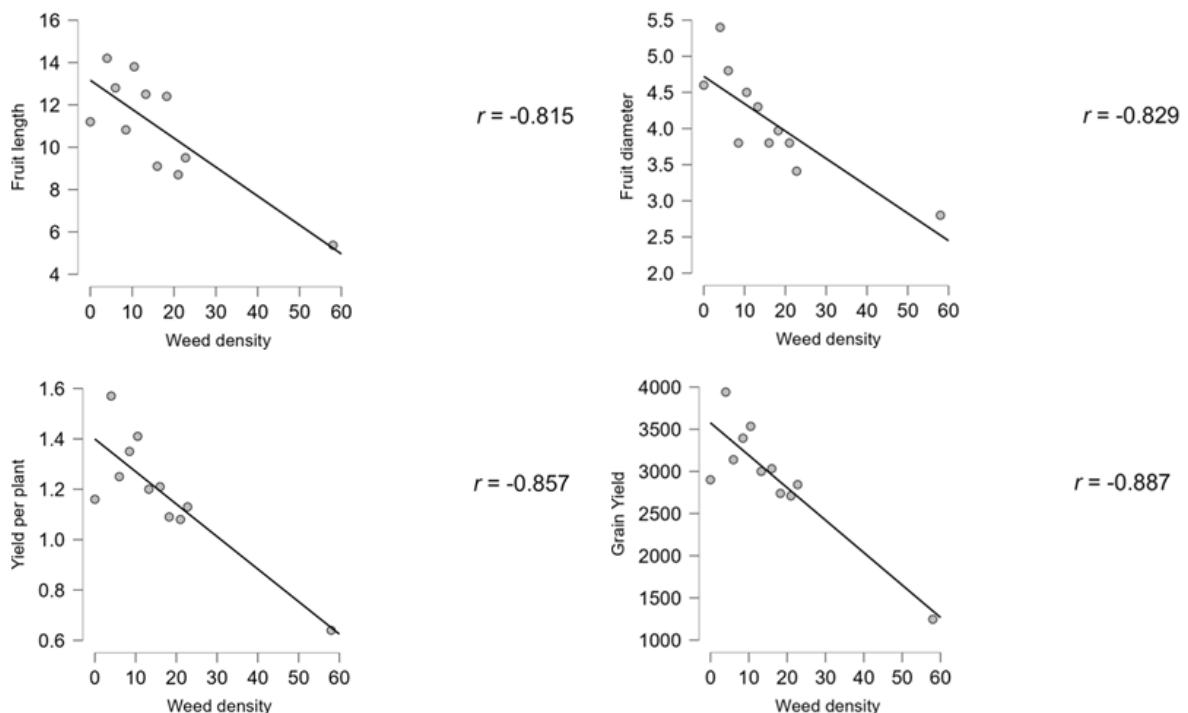


Figure 5. Weed density and other parameter correlations

Therefore, advanced analyses such as heat map clustering, principal component analysis and network plot analysis were performed using the means of the variables. Through heatmap clustering, we were able to clearly distinguish the dependent and independent variables by dividing them into two primary clusters. The range of colors in the heatmap (+4 to -4; red to blue) indicated the corresponding values obtained (refer to Figure 6). Within these clusters, the weed control plots were grouped together, exhibiting the highest weed density and weed dry weight. These findings are based on our comprehensive field research and a wealth of available reports. The study was designed to explore

practical management strategies that could effectively mitigate the impact of weeds on plants. The results derived from the heatmap clustering demonstrate the effectiveness of all the mulch materials utilized in the study in weed control, although their effectiveness varied.

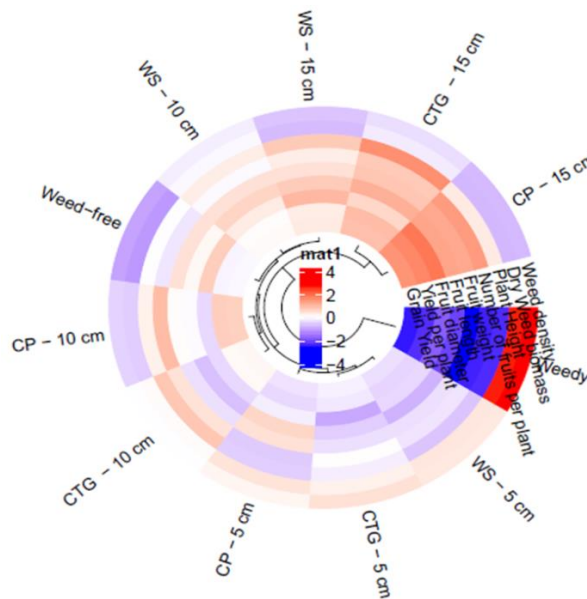


Figure 6. Heatmap of parameters corresponding to applications

To enhance the comprehension of the influence of various trials/treatments on pepper plants, a network graph analysis was performed. This analysis aimed to explore the relationships among treatments based on their effects on agronomic characteristics, weed density, and weed dry weight (refer to Figure 7). The nodes in the graph represent the treatments, while the lines connecting them reflect the strength of the relationships. Thicker and more solid lines indicate stronger connections, while thinner and more open lines represent weaker associations. The results of the network graph analysis were in line with the findings from the heatmap clustering, clearly distinguishing distinct patterns. As expected, there were varying degrees of interconnectedness among the other treatments. However, the weed control group did not exhibit any relationships with the other treatments. To further assess the similarity between treatment groups and determine the extent of their resemblance, similarity indexes were used in conjunction with the nodal points.

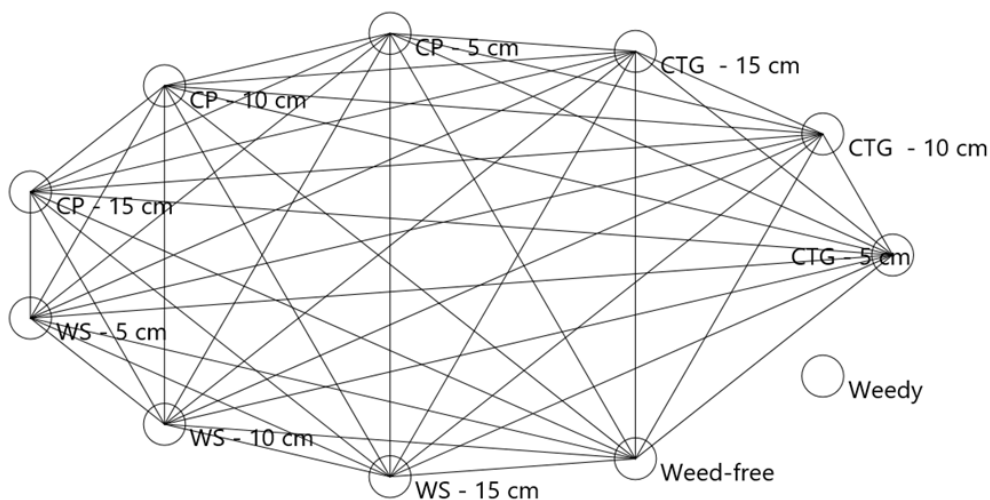


Figure 7. Network graph analysis of applications

The distribution of agronomic characteristics, weed density, and weed dry weight of pepper was visualized using a biplot pair (refer to Figure 8) to explain the variation observed. The first two components, PC1 (86.73%) and PC2 (5.63%), accounted for a total of 92.30% of the original data's variability. This high variance highlights the successful application of principal component analysis in assessing the response of predicted parameters to different treatments.

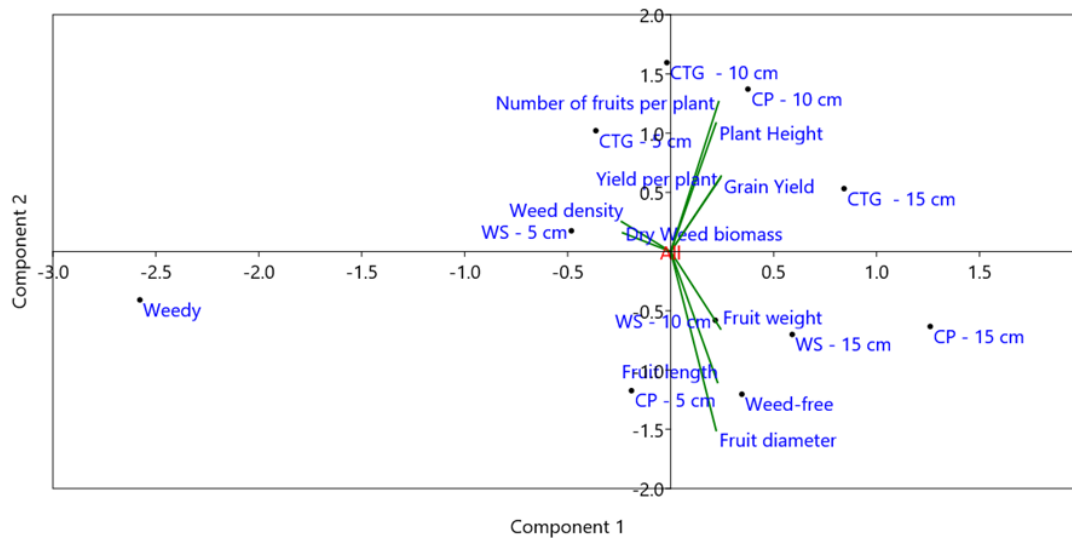


Figure 8. Principal component analysis of parameters and applications

The first component (PC1) displayed negative relationships with the CTG-5 cm group (score of -0.36), CTG-10 cm group (score of -0.018), CP-5 cm group (score of -0.19), WS-5 cm group (score of -0.48), and the weed control plots group (score of -2.57). On the other hand, the remaining applications exhibited positive associations. Additionally, there was a negative correlation between "weed density" (score of -0.32) and "weed dry weight" (score of -0.33), while the other agronomic parameters showed positive correlations.

CONCLUSION

The objective of this research was to assess the impact of various mulch materials with different thicknesses on weed control, soil temperature and moisture, as well as pepper yield in pepper cultivation. The study revealed that the effectiveness of mulch materials varied depending on the type and thickness of the mulch. Annual weeds were more effectively controlled than perennial weeds by the specific mulch materials used. Increasing the thickness of the mulch resulted in lower weed density and weed dry weight. The greatest reduction in weed dry weight was observed in plots with 15-cm paper mulch (90.28%). Similarly, the highest pepper yield was obtained in plots with 15-cm paper mulch (3.940.48 kg/da). Conversely, the weed control plots exhibited the lowest pepper yield and yield components. The study also found that all mulch materials led to lower soil temperature and higher soil moisture compared to the control (bare ground). Consequently, thicker mulch layers resulted in improved weed control and increased pepper yield. Utilizing mulch materials in pepper cultivation is crucial for effective weed management and higher crop productivity. Determining the most suitable mulch material and thickness is essential, with organic-based mulch materials being particularly recommended in arid and semi-arid regions. In the selection of mulch materials, priority should be given to accessibility and affordability, with preference given to materials that are available in the local area.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was financially supported by the project coordination unit of Iğdir University (Türkiye), with project number ZİF0722A05. In this regard, we would like to send our deep thanks to Iğdir University.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ahmad, S., Raza, M. A. S., Saleem, M. F., Zaheer, M. S., Iqbal, R., Haider, I., Aslam, M. U., Ali, M., and Khan, I. H. (2020). Significance of partial root zone drying and mulches for water saving and weed suppression in wheat. *J. Anim. Plant. Sci.*, 30, 154-162.
- Alptekin, H. ve Gürbüz, R. (2022). The effect of organic mulch materials on weed control in cucumber (*Cucumis sativus* L.) Cultivation. *Journal of Agriculture*, 5(1), 68-79.
- Argün Yıldız, F. (2019). *Çanakkale'de kapyra biberi (Capsicum annuum cv. Kapija) yetiştiriciliğinde yabancıot meselesinin tespiti: Yenice örneği*. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çanakkale. 55.
- Ashrafuzzaman, M., Halim, M. A., Ismail, M. R., Shahidullah, S. M., and Hossain, M. A. (2011). Effect of plastic mulch on growth and yield of chilli (*Capsicum annuum* L.). *Brazilian archives of biology and technology*, 54, 321-330.
- Ateş, S. (2007). *Ekolojik yöntemlerle yetiştirilen patlıcan ve biberde yabancı ot mücadele yöntemlerinin ve agroekolojik kriterlerin karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana. 115.
- Ateş, S. ve Uygur, F.N. (2013). Ekolojik yöntemlerle yetiştirilen patlıcan ve biberde yabancı ot mücadele yöntemlerinin ve etkinliklerinin araştırılması. *Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(1), 69-77.
- Azder, G., Göçmen, E. ve Istanbuluoğlu, A. (2020). Tekirdağ koşullarında farklı sulama seviyelerinin kapyra biberin (*Capsicum Annum* Cv. Kapija) verim ve verim bileşenleri üzerine etkileri. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 17(3), 422-431.
- Bajoriene, K., Jodaugiene, D., Pupaliene, R. and Sinkeviciene, A. (2013). Effect of organic mulches on the content of organic carbon in the soil. *Estonian Journal of Ecology*, 62(2), 100.
- Bavougian, C. M. and Read, P. E. (2018). Mulch and groundcover effects on soil temperature and moisture, surface reflectance, grapevine water potential, and vineyard weed management. *Peer J*, 6, e5082.
- Beveridge, L.E. and Naylor, R. E. L. (1999). Options for organic weed control-what farmers do. In: Proceedings of the 1999 Brighton Conference, weeds, 3, 939-944.
- Bo, A. B., Won, O. J., Sin, H. T., Lee, J. J. and Park, K. W. (2017). Mechanisms of herbicide resistance in weeds. *Korean Journal of Agricultural Science*, 44(1), 1-15.
- Bosland, P. W. and Votava, E. J. (2000). *Peppers: Vegetable and spice capsicums*. New York (USA): CABI Publishing.
- Burg, P., Čížková, A., Mašán, V., Sedlar, A., Matwijczuk, A. and Souček, J. (2022). the effect of mulch materials on selected soil properties, yield and grape quality in vineyards under central european conditions. *Agronomy*, 12(8), 1862.
- Busari, M. A., Bankole, G. O., Adiamo, I. A., Abiodun, R. O. and Ologunde, O. H. (2023). Influence of mulch and poultry manure application on soil temperature, evapotranspiration and water use efficiency of dry season cultivated okra. *International Soil and Water Conservation Research*, 11(2), 382-392.

- Çağlar, S. (2022). *Patlıcan (Solanum melongena L.) yetiştiriciliğinde farklı kalınlıktaki malç materyallerin yabancı ot kontrolü ve verim üzerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Iğdır Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Iğdır. 60.
- Chang, L., Han, F., Chai, S., Cheng, H., Yang, D. and Chen, Y. (2020). Straw strip mulching affects soil moisture and temperature for potato yield in semiarid regions. *Agronomy Journal*, 112(2), 1126-1139.
- Coelho M. (2013). Interference of weeds in the growth of sweet pepper in no-tillage and conventional systems. *Rev Caatinga*. 26:19–30.
- Darren, E. R., Kristen, M. and Nader, S. (2008). Weed management in transplanted bell pepper (*Capsicum annuum*) with pre transplant tank mixes of sulfentrazone, S-metolachlor, and dimethenamid-p. *HortScience*. 43(5):1492–1494.
- Fan, Y., Ding, R., Kang, S., Hao, X., Du, T., Tong, L. and Li, S. (2017). Plastic mulch decreases available energy and evapotranspiration and improves yield and water use efficiency in an irrigated maize cropland. *Agricultural water management*, 179, 122-131.
- FAO, (2023). *Food and Agriculture Organization* <http://www.fao.org/home/en/> (accessed date: March 20, 2023).
- Ghosh, B. N., Dogra, P., Sharma, N. K., Bhattacharyya, R. and Mishra, P. K. (2015). Conservation agriculture impact for soil conservation in maize–wheat cropping system in the Indian sub-Himalayas. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(2), 112-118.
- Grassbaugh, E. M., Regnier, E. E. and Bennett, M. A. (2004). Comparison of organic and inorganic mulches for Heirloom tomato production. *Acta Horticulturae (638) Leuven: International Society for Horticultural Science (Ishs)*, 171-176.
- Günçan, A. ve Karaca, M. (2018). *Yabancı Ot Mücadelesi*; Selçuk Üniversitesi Basım Evi: Konya, Türkiye, 334.
- Gürbüz R., Alptekin, H. ve Kaycı, H. (2021). *Biçilmiş yabancı ot atıklarının patlıcan üretiminde malç materyali olarak kullanım olanağı araştırılması*. International Applied Sciences Congress(14.04.2021) Iğdır.
- Hammermeister, A. M. (2016). Organic weed management in perennial fruits. *Scientia Horticulturae*, 208, 28-42.
- Hervert-Hernandez, D., Sayago-Ayerdi, S. G. and Goni, I. (2010). Bioactive compounds of four hot pepper varieties (*Capsicum annuum* L.), antioxidant capacity, and intestinal bioaccessibility. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3399-3406.
- Iqbal, R., Raza, M.A.S., Valipour, M., Saleem, M.F., Zaheer, M.S., Ahmad, S., Toleikiene, Monika., Haider, I., Aslam, M. U. and Nazar, M. A., (2020). Potential agricultural and environmental benefits of mulches—a review. *Bulletin of the National Research Centre*, 44, 1-16.
- Jabłońska-Trypuć, A., Wydro, U., Wołejko, E. and Butarewicz, A., (2019). Toxicological effects of traumatic acid and selected herbicides on human breast cancer cells: In vitro cytotoxicity assessment of analyzed compounds. *Molecules*, 24(9), 1710.
- Jabran, K. (2019). *Role of mulching in pest management and agricultural sustainability*. Cham: Springer.
- Jia, H., Wang, Z., Zhang, J., Li, W., Ren, Z., Jia, Z. and Wang, Q. (2020). Effects of biodegradable mulch on soil water and heat conditions, yield and quality of processing tomatoes by drip irrigation. *Journal of Arid Land*, 12, 819-836
- Jodaugiene, D., Pupaliene, R. and Urboniene, M. (2006). Effect of different organic mulches on annual and perennial weed emergence. *Vagos (71) Raudondvaris: Lithuanian University of Agriculture*, 27-32.
- Jordán, A., Zavala, L. M. and Gil, J., (2010). Effects of mulching on soil physical properties and runoff under semi-arid conditions in southern Spain. *Catena*, 81(1), 77-85.
- Kader, M.A., Singha, A., Begum, M.A., Jewel, A., Khan, F. H. and Khan, N.I., (2019). Mulching as water-saving technique in dryland agriculture. *Bulletin of the National Research Centre*, 43(1), 1-6.
- Kasirajan, S. and Ngouajio, M., (2012). Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agronomy for sustainable development*, 32(2), 501-529.

- Kaya, Y. (2011). *Yeşil gübreleme ve malçlamanın sırık domates bitkisinde yabancı otlanmaya ve verime etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Tokat. s54.
- Kitiş, Y.E. (2011). *Yabancı ot mücadelesinde malç ve solarizasyon uygulamaları*. GAP VI. Tarım Kongresi Bildiri Kitabı, 463-468.
- Marques, L. J. P., Bianco, S., Cecilio Filho, A. B., Bianco, M. S. and Lopes, G. D. S. (2017). Weed interference in eggplant crops. *Revista Caatinga*, 30(4), 866-875.
- Mateos, R. M., Jiménez, A., Román, P., Romojaro, F., Bacarizo, S., Letierrier, M., Gómez M, Sevilla F., Del Río, L. A. and Palma, J. M. (2013). Antioxidant systems from pepper (*Capsicum annuum* L.): involvement in the response to temperature changes in ripe fruits. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(5), 9556-9580.
- McMillen, M. (2013). *The effect of mulch type and thickness on the soil surface evaporation rate*. *Horticulture and crop science*. San Luis Obispo: Horticulture and Crop Science Department/ California Polytechnic State University, 1-14.
- MS, (2023). Meteoroloji Genel Müdürlüğü <https://www.mgm.gov.tr/> (accessed date: March 12, 2023).
- Nair, A. and Ngouajio, M. (2012). Soil microbial biomass, functional microbial diversity, and nematode community structure as affected by cover crops and compost in an organic vegetable production system. *Applied Soil Ecology*, 58, 45-55.
- Nalayini, P. (2007). Poly mulching—a case study to increase cotton productivity. Model training course on cultivation of long staple cotton (ELS), 183-189.
- Norsworthy, J. K., Malik, M. S., Jha, P. and Riley, M. B. (2007). Suppression of *Digitaria sanguinalis* and *Amaranthus palmeri* using autumn-sown glucosinolate-producing cover crops in organically grown bell pepper. *Weed Research*, 47(5), 425-432.
- Odum, P. (1971). *Fundamentals of Ecology*. W.B. Saunders Company, 574.
- Pamukoğlu, Z. (2011). *Kahramanmaraş kırmızı biber alanlarında sorun olan yabancı otlar ve bunlarla mücadelede kritik periyodun belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş. 61.
- Patel, R. B., Brevadia, T. N., Patel, B. D. and Meisuriya, M. I. (2004). Effect of Cultural and Chemical Methods on Weeds and Fruit Yield of Green Chilli (*Capsicum annum* L.). *Indian Journal of Weed Science*, 36(3and4), 300-301.
- Paul, J. C., Mishra, J. N., Pradhan, P. L., and Panigrahi, B. (2013). Effect of drip and surface irrigation on yield, water-use-efficiency and economics of capsicum (*Capsicum annum* L.) Grown under mulch and non mulch conditions in eastern coastal India. *European Journal of Sustainable Development*, 2(1), 99-99.
- Peterson, M.A., Collavo, A., Ovejero, R., Shivrain, V. and Walsh, M.J. (2018). The challenge of herbicide resistance around the world: a current summary. *Pest management science*, 74(10), 2246-2259.
- Pramanik, P., Bandyopadhyay, K. K., Bhaduri, D., Bhattacharyya, R. and Aggarwal, P. (2015). Effect of mulch on soil thermal regimes-a review. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*, 8(3), 645-658.
- Rafi, Z. N. and Kazemi, F. (2021). Effects of planting combinations and mulch types on soil moisture and temperature of xeric landscapes. *Urban Forestry & Urban Greening*, 58, 126966.
- Ramakrishna, A., Tam, H. M., Wani, S. P. and Long, T. D. (2006). Effect of mulch on soil temperature, moisture, weed infestation and yield of groundnut in northern Vietnam. *Field crops research*, 95(2-3), 115-125.
- Rathore, A.L., Pal, A.R. and Sahu, K. K. (1998). Tillage and mulching effects on water use, root growth and yield of rainfed mustard and chickpea grown after lowland rice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78(2), 149-161.
- Rodríguez-Burruezo, A., Prohens, J., Raigón, M. D. and Nuez, F. (2009). Variation for bioactive compounds in ají (*Capsicum baccatum* L.) and rocoto (*C. pubescens* R. & P.) and implications for breeding. *Euphytica*, 170, 169-181.

- Saglam, M., Sintim, H. Y., Bary, A. I., Miles, C. A., Ghimire, S., Inglis, D. A. and Flury, M. (2017). Modeling the effect of biodegradable paper and plastic mulch on soil moisture dynamics. *Agricultural Water Management*, 193, 240-250.
- Sardana, V., Mahajan, G., Jabran, K. and Chauhan, B. S. (2017). Role of competition in managing weeds: An introduction to the special issue. *Crop Protection*, 95, 1-7.
- Sarkar, S., Paramanick, M. and Goswami, S. B. (2007). Soil temperature, water use and yield of yellow sarson (*Brassica napus* L. var. glauca) in relation to tillage intensity and mulch management under rainfed lowland ecosystem in eastern India. *Soil and Tillage Research*, 93(1), 94-101.
- Schonbeck, M. W. and Evanylo, G. K. (1998). Effects of mulches on soil properties and tomato production I. Soil temperature, soil moisture and marketable yield. *Journal of sustainable Agriculture*, 13(1), 55-81.
- Sırrı, M. ve Özaslan, C. (2020). Siirt ilinde sebze alanlarında görülen yabancı otlar. *ISPEC Journal of Agricultural Sciences*, 4(3), 492-504.
- Su, W. H. (2020). Advanced Machine Learning in Point Spectroscopy, RGB-and hyperspectral-imaging for automatic discriminations of crops and weeds: A review. *Smart Cities*, 3(3), 767-792.
- Teasdale, J. R. and Mohler, C. L. (2000). The quantitative relationship between weed emergence and the physical properties of mulches. *Weed Science*, 48(3), 385-392.
- Torun, H. (2022). *Adana ve Mersin İli Örtüaltı Domates ve Biber Üretim Alanlarında Sorun Olan Yabancı Ot Türleri, Yoğunlukları ve Rastlama Sıklıklarının Belirlenmesi*. 2nd International Congress of Engineering and Natural Sciences Studies 07- 09 Mayıs 2022 Ankara. 329-336.
- TÜİK, (2023). Türkiye istatistik kurumu, <https://www.tuik.gov.tr/> (accessed date: March 20, 2023).
- Tülek, C. (2021). *Domates yetiştiriciliğinde atık malç materyallerinin yabancı ot kontrolü üzerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Iğdır Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tarım Bilimleri Anabilim Dalı. Iğdır. 43.
- Usanmaz Bozhüyük, A., Gürbüz, R., Alptekin, H. ve Kaycı, H. (2022). The Use of Different Waste Mulch Materials Against Weeds Which are Problems in Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Cultivation. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 36(2), 226-232.
- Üstüner, T. and Güncan, A. (2002). Niğde ve yöresi patates tarlalarında sorun olan yabancı otların yoğunluğu ve önemi ile topluluk oluşturmaları üzerine araştırmalar. *Türkiye Herboloji Dergisi*, 5(2), 30-42.
- Webster, T. (2010). Weed survey-southern states: cucurbits, fruiting vegetables, cole crops and greens, other vegetables, peaches, apples, fruits and nuts, citrus crops. *In Proc South Weed Sci Soc* (Vol. 63, p. 250).
- Xianchen, Z., Huiguang, J., Xiaochun, W. and Yeyun, L. (2020). The effects of different types of mulch on soil properties and tea production and quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(14), 5292-5300.
- Yılmaz, E., Arsunar, E. S., Aydeniz, B. and Gunes, O. (2015). Cold pressed capia pepper seed (*Capsicum annuum* L.) oils: Composition, aroma, and sensory properties. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 1016-1026.
- Yin, W., Feng, F., Zhao, C., Yu, A., Hu, F., Chai, Q., Gan Y. and Guo, Y. (2016). Integrated double mulching practices optimizes soil temperature and improves soil water utilization in arid environments. *International journal of biometeorology*, 60(9), 1423-1437.
- Yin, Y., Wang, X., Hu, Y., Li, F., & Cheng, H. (2023). Soil bacterial community structure in the habitats with different levels of heavy metal pollution at an abandoned polymetallic mine. *Journal of Hazardous Materials*, 442, 130063.
- Yusefi, A., Farrokhian Firouzi, A. and Aminzadeh, M. (2020a). The effects of shallow saline groundwater on evaporation, soil moisture, and temperature distribution in the presence of straw mulch. *Hydrology Research*, 51(4), 720-738.
- Yusefi, A., Farrokhian Firouzi, A. and Aminzadeh, M. (2020b). Effect of mulch on soil moisture, temperature and heat flux variation in the presence of shallow groundwater. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(9), 2213-2225.

Atf İçin: Aydoğdu, M. ve Akan, K. (2024). Buğday'da Hiperspektral Veriler Kullanılarak Sarı Pas Hastalığının İzlenmesinde Spektral Oranlama Kullanımı *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 39-51.

To Cite: Aydoğdu, M. & Akan, K. (2024). Use of Spectral Ratio Technique in Monitoring Yellow Rust Disease Using Hyperspectral Data in Wheat. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 39-51.

Buğday'da Hiperspektral Veriler Kullanılarak Sarı Pas Hastalığının İzlenmesinde Spektral Oranlama Tekniğinin Kullanımı

Metin AYDOĞDU¹, Kadir AKAN²

Öne Çıkanlar:

- Buğday
- Çok bantlı veri
- Sarı Pas

Anahtar Kelimeler:

- Buğday
- Sarı pas
- Uzaktan algılama
- Spektral yansımaya
- Hastalık dozu

ÖZET:

Buğdayda sarı pas hastalığı, küresel düzeyde yaşanabilen epidemiler nedeniyle gıda güvenliğini tehdit eden önemli fungal streslerden birisidir. Bu çalışma ile hastalığın (Etmen; *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*), buğdayda farklı fenolojik dönemlerde izlenmesi ve reaksiyon değişimlerinin ortaya konulabilmesi için spektral yansımaya değerleri kullanılmıştır. Çalışma kapsamında hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerinde yapılan değerlendirmeler sonucu elde edilen spektral yansımaya değerleri oranlanmış, geliştirilen grafikler yorumlanarak stresin farklı bant aralıklarındaki gelişimi değerlendirilmiştir. 2018-2019 yetiştirme sezonunda yürütülen çalışmada bitki materyali olarak; Bayraktar 2000, Demir 2000, Eser ve Kenanbey ekmeçlik çeşitleri ile Çeşit-1252, Eminbey, Kızıltan 91 ve Mirzabey 2000 makarnalık çeşitleri kullanılmıştır. Test materyalinin tümü Ekim ayı içerisinde, 33-35 cm sıra arası ve 1 m uzunluğundaki sıralara 3 tekerrürlü olarak elle ekilmiştir. Hastalığın yeni toplanmış sporları uçucu mineral yağ (Soltrol 170®) kullanılarak %, %25, %50, %100 uygulama dozlarında test materyaline inoküle edilmiştir. Hastalığın reaksiyon değerlendirmeleri 25 Mayıs ile 06, 15, 23 Haziran tarihlerinde yapılmış olup enfeksiyon kat sayıları hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda; hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerinde değerlendirmelerle yansımaya oranları dikkate alınarak farklı fenolojik dönemler için yansımaya eğrileri oluşturulmuştur. Hastalık inoküle edilen genotiplerde spektral yansımaya değerlerinin, aynı gelişme dönemi sürecinde görünür bölgede arttığı, yakın kızılötesi bölgede azaldığı belirlenmiştir. Hastalık reaksiyonunun değerlendirilmesinde kullanılabilir en etkili hastalık dozu ekmeçlik çeşitleri için %50, makarnalık çeşitler için %25 dozu olarak değerlendirilmiştir. Çalışma ile; buğdayın farklı büyüme evrelerinde kanopinin spektral yansımalarındaki dinamik değişimler, hastalık reaksiyonuyla olan ilişkilerin sayısal olarak analiz edilmesinin mümkün olduğu değerlendirilmiştir. Farklı bant aralıklarında bu bölgelerdeki değişimlerin, yaprakların yaşlanma sürecine bağlı olarak mezofil dokulardaki pigmentlerin kapsamı ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir.

Use of Spectral Ratio Technique in Monitoring Yellow Rust Disease Using Hyperspectral Data in Wheat

Highlights:

- Wheat
- Hyperspectral Data
- Yellow rust

Keywords:

- Wheat
- Yellow rust
- Remote Sensing
- Spectral reflectance
- Disease dose

ABSTRACT:

Yellow rust disease in wheat is one of the major fungal pressures threatening food security as a result of global outbreaks. In this work, spectral reflection values were employed to monitor the disease (Caused by; *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*) and indicate reaction variations in wheat over distinct phenological phases. The spectrum reflection values obtained as a consequence of the assessments done in the genotypes with and without the disease were apportioned within the scope of the study, and the development of the stress in different band gaps was tracked by reading the graphs created. As research plant material in the study carried out in the 2018-2019 growing season; Bayraktar 2000, Demir 2000, Eser and Kenanbey bread varieties and Çeşit-1252, Eminbey, Kızıltan 91 and Mirzabey 2000 durum varieties were used. All of the test material was sown by hand in 3 replications in rows 33-35 cm apart and 1 m long in October. Using essential mineral oil (Soltrol 170®), the newly collected disease spores were inoculated into the test material at doses of 0%, 25%, 50%, and 100%. Evaluations of disease's reactions were made using the Modified Cobb scale between 25 May and 06, 15 and 23 June, and infection coefficients were derived using these results. As a result of the investigation, reflection curves for various phenological periods were constructed, accounting for reflection rates based on assessments of genotypes with and without illness. It was discovered that throughout the same developmental period, the spectral reflectance values of the disease-inoculated genotypes increased in the visible region and reduced in the near infrared area. The most effective disease dose to utilize in assessing the disease reaction was determined to be 50% for bread types and 25% for durum varieties. With effort, it was demonstrated that it was able to numerically analyses the correlations with the disease reaction through dynamic changes in the spectrum reflections of the canopy at various growth stages of wheat. Variations in these regions at various band ranges are assumed to be related to the extent of the pigments in mesophyll tissues as a result of the ageing process of leaves.

¹ Metin AYDOĞDU (Orcid ID: 0000-0001-6920-1976), Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Coğrafi Bilgi Sistemleri Merkezi, 06170 Yenimahalle / Ankara-Türkiye

² Kadir AKAN (Orcid ID: 0000-0002-1612-859X), Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, 40100 Kırşehir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Metin AYDOĞDU, e-mail: metin.aydogdu@tarimorman.gov.tr.tr

GİRİŞ

Dünyada buğday üretilen ekolojilerde önemli verim ve kalite kayıplarına sebep olan buğday hastalıklarının başında, *Puccinia* etmenlerinin neden olduğu pas hastalıkları gelmektedir (Samborski, 1985; Roelfs, 1978). Pas hastalıkları hakim rüzgarlarla, geniş alanlara yayılabilir. Diğer taraftan hastalığın biyolojik sürecinde yeni ırklar (ırklar/patotipler) oluşturma kapasiteleri, küresel düzeyde buğday üretimi için potansiyel bir tehdit oluşturmaktadır (Saari ve Prescott 1985; Kolmer 2005; Tekin ve ark., 2021; Tekin ve ark., 2022; Cat ve ark., 2023). Farklı pas türleri, hastalığın gelişmesi için uygun iklim değişiklikleri, kültürel uygulamalar, hassas çeşit yetiştiriciliğinin yapılması ve değişen patojen popülasyonları gibi bazı faktörlerin bir veya birkaçının aynı zamanda olduğu durumlarda şiddetli pas hastalığı salgınları görülmektedir (Eversmeyer ve Kramer, 2000). *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici* etmeninin neden olduğu sarı/çizgi pas (yellow/stripe) hastalığının gelişimi için en uygun sıcaklıklar 12-20°C olup ilkbahar ve erken sonbahar, geç sonbahar ve yaz başı döneminde yüksek rakımlarda etkili olmaktadır (Çat ve ark., 2017). Özellikle ilkbahar mevsiminde birbirini takip eden yağışlı ve soğuk yıllarda Türkiye'de birçok sarı pas epidemisi önemli verim kayıplarına yol açmıştır (Düşünceli ve ark., 1996). Hastalık konukçusunun yaprak ve başaklarında da görülebilmekle birlikte özellikle yapraklarda sarı, açık portakal sarısı rengi, küçük ve makine dikişi gibi benzeri olan yazlık spor yapılarıyla kolayca teşhis edilebilir (Murray ve ark., 2005; Watkins 2006). Sarı pas hastalığının bitkinin erken dönemde gelişmesi üzerine olumsuz etkisi olup, bu oran %70'e ulaşabilen ekonomik kayıplara neden olabilmektedir. Özellikle hassas çeşitlerde verim azalmakta ve dane olması gerektiğinde daha küçük olduğu için kalite üzerinde olumsuz etkisi olduğu bilinmektedir (Chen, 2005).

Özellikle ilkbahar mevsiminde birbirini takip eden yağışlı ve düşük sıcaklık koşullarında Türkiye'de birçok sarı pas hastalığı epidemisi nedeniyle önemli verim kayıplarına yol açtığı bildirilmiştir. 1991 yılında Orta Anadolu yetiştiricilik alanlarında 1 milyon tondan fazla ekimi yapılan Gerek-79 ekmeklik buğday çeşidinde, sarı pas hastalığı epidemisi nedeniyle %26.5'lük bir ürün kaybına neden olduğunu bildirilmiştir (Braun ve Saari, 1992). Benzer şekilde, Çukurova bölgesinde 1995 yılında ve Orta Anadolu Bölgesinde 1988 yılında toplam 1.2 milyon tona yaklaşan 568 milyon dolarlık kayba neden olduğu bildirilmiştir (Düşünceli ve ark., 1996). 2010 yılında sarı pas hastalığı epidemisi nedeniyle ülkemiz, buğday ekiliş alanlarının yarısında hastalığın görüldüğü ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinde 1.5-2 milyon ton (%50-60) bir kayıp olduğu bildirilmiştir (Aktaş ve ark., 2012). Bununla birlikte hastalığın şiddeti, konukçunun dayanıklılığına, enfeksiyonun ilk görülme zamanına, hastalık gelişme oranına ve hastalığın bitkide görülme süresine bağlıdır.

Uzaktan algılama tekniklerindeki son dönemde yaşanan gelişmeler, bitki hastalıklarının belirlenmesinde "hiperspektral teknikler" kullanılarak incelenen alandaki bitkilere herhangi bir zarar verilmeden teşhis imkanları sağlayabilmektedir (Lu ve ark., 2018). "Hiperspektral Uzaktan Algılama" tekniklerinin, farklı özelliklerdeki bitki stres faktörlerinin neden olduğu, fakat gözle fark edilmesi mümkün olmayan biyokimyasal ve biyofiziksel bazı değişikliklerin belirlenmesinde kullanılabileceği bildirilmiştir (Mahlein ve ark., 2013). Yapılan hiperspektral analizler, sahip oldukları zengin dar bant ve yüksek çözünürlük özellikleri nedeniyle üretim alanlarındaki olası abiyotik ve biyotik stres faktörlerinin neden olabileceği biyofiziksel değişimlerin ortaya konulabilmesi için bir araçtır. Bu yönüyle farklı gelişme dönemlerindeki bitkilerde bulunabilen bazı bitki hastalıklarının belirlenmesi için farklı düzeyde farklı bilgilerin elde edilebilmesinin mümkün olabileceği rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2012; Devadas ve ark., 2015).

Birçok basit ama etkili optik araç kullanılarak, insan gözünün algılayabileceğinden çok daha geniş bir spektral bant aralığında nesne veya yapılar algılanabilmektedir (Hatfield ve Pinter, 1993; Nicolas,

2004; Moshou ve ark., 2005; Qin ve Zhang, 2005). “Optik Sensor ve Uzaktan Algılama” teknolojisindeki gelişmeler, geniş üretim alanlarında bitki vejetasyonun gelişiminin ve bazı abiyotik ile biyotik stres(lerinin) şiddeti arasındaki ilişkilerin ortaya konulmasında, kişisel önyargılardan doğabilecek hataları en aza indirerek veya kısmen ortadan kaldırarak, gerçeğe yakın doğru sonuçların ortaya koyabilen parametrelere ilişkin sürekli kayıt altına alabilme imkanı verebilmektedir. Optik sensor teknolojisi ve buna bağlı uzaktan algılama teknikleri, bitki kanopisinin spektral yansıma karakteristikleri üzerine dayandırılmaktadır. Bu karakteristikler; bitkinin farklı vejetatif dönemlerinde sağlığına, yaprağın pigment ve fotokimyasal kapsamına ve bunların ışık ile olan ilişkisine bağlıdır (Merzlyak ve Chivkunova, 2001).

Bitki hastalıkları, böcek zararı ve nem eksikliği nedeniyle bitkilerde bulunan bazı pigmentlerce ışığın absorbe edilmesi azalmakta ve bu durumun bir sonucu olarak spektrumun görünür bölgesinde daha yüksek yansıma sebeptir. Farklı bitki hastalıklarının tespitinde, spektral verilerin etkin olarak kullanımı, uygulama amacına bağlıdır. Spektral bant aralıklarına göre; 400-700 nm bitkinin yaprak pigment kompozisyonu ve strüktürünü, 700-1100 nm ise su içeriği hakkında bilgi verebilmektedir (Mahlein ve ark., 2013). Bitki yaprağının sahip olduğu klorofil, antosiyanin ve su miktarını belirlemek için farklı dalga boylarından reflektans değerleri kullanılarak elde edilmiş farklı indekslerin geliştirildiği bilinmektedir (Gitelson, ve ark., 2002; Penuelas ve ark., 1995). Örneğin Naidu ve ark., (2009) tarafından yürütülen bir çalışmada, bitki virüs hastalıklarının teşhisinde yaprak reflektans değerlerini kullanmıştır. Benzer şekilde Moshou ve ark., (2004), tarafından yürütülen bir çalışmada ise; bitkilerde kanopi seviyesinde yapılan çalışmalarda, spektral bölgede pas hastalığının belirlenmesinde kullanılabilir en hassas bantların 680, 725 ve 750 nm olduğunu bildirmişlerdir. Yine Zhang ve ark., (2012), sarı pas hastalığı enfeksiyonlarının, bazı spektral bant bölgelerindeki spektral deformasyonlar ve spektral özellikler arasında korelasyonlar olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışmanın amacı; Yapay epidemi şartlarında buğdayda farklı sarı pas (Etmen; *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*) hastalık uygulama dozlarında değişen fenolojik dönemlere göre hastalık şiddeti gelişiminin spektral yansıma değerleri ile izlenmesidir. Çalışma sonucunda hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerinin ayırımında kullanılabilir ve hastalık reaksiyonu da dikkate alınarak yapılan değerlendirmeleri en iyi korele eden spektral yansıma değerlerini ve bunların ayırımında kullanılacak olan bant aralıklarının ortaya konulabilmesidir.

MATERYAL VE METOT

Temel Araştırma Bilgileri

Araştırma; Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü (TARM) Yenimahalle lokasyonunda 2018-2019 üretim sezonunda tarla şartlarında yürütülmüştür. Yenimahalle lokasyonu Eylül 2018-Temmuz 2019 dönemi aylık ortalama iklim verileri (Anonim, 2019) birlikte değerlendirildiğinde aylık ortalama sıcaklık 12.08 °C, aylık ortalama yağış 33.2 mm olarak ölçülmüştür. Toprak tekstürü killi-tınlı olarak belirlenmiştir.

Bitki Materyali, Ekimi, Hastalığın İnokülasyonu ve Değerlendirilmesi

Sarı pas hastalığının izlenmesinde spektral oranlama tekniğinin kullanımının değerlendirilmesi için, sarı pas hastalığına reaksiyonları bilinen ve TARM tarafından tescil ettirilmiş ekmeklik Demir 2000, Kenanbey, Bayraktar 2000 ve Eser çeşitleri ile makarnalık Çeşit-1252, Kızıltan 91, Mirzabey 2000 ve Eminbey çeşitleri, çalışmada bitki materyali olarak kullanılmıştır (Tablo 1). Yapay epidemi şartlarında yürütülmüş olan çalışmada test materyalinin tarla (ergin) evresi reaksiyonları değerlendirilmiştir. Hassas kontrol genotipi olarak “Little Club (LC)” kullanılmıştır.

Tablo 1. Araştırmada kullanılan çeşitler, tescil yılı ve hastalık reaksiyonları

Ekmeklik Çeşitler			Makarnalık Çeşitler		
Çeşit adı	Tescil Yılı	Hastalık Reaksiyonu	Çeşit adı	Tescil Yılı	Hastalık Reaksiyonu
Eser	02.05.2003	Dayanıklı	Eminbey	06.04.2009	Dayanıklı
Bayraktar 2000	28.04.2000	Orta Hassas	Çeşit-1252	26.04.2000	Orta Hassas
Demir 2000	28.04.2000	Hassas	Kızıltan 91	26.04.1991	Orta Hassas
Kenanbey	06.04.2009	Hassas	Mirzabey 2000	28.04.2000	Orta Hassas

Hastalık dozu uygulamaları için (%0, %25, %50, %100) test materyalleri üç tekerrürlü olarak tesadüfi blokları deneme desenine uygun olarak ekilmiştir. Materyal, hastalık inokülasyon uygulaması yapılmayan 1 blok (%0 uygulama dozu veya negatif kontrol) hastalık inokülasyonu uygulanmış üç blok (%25, %50, %100 uygulama dozları) olmak üzere toplam (4 blok ekmeklik çeşitler + 4 blok makarnalık çeşitler) 8 bloğa ekilmiştir. Araştırma materyali ve Little Club genotipi, 33-35 cm sıra aralığındaki 1 metre uzunluğunda ki sıralara 3 sıra olacak şekilde ve 3 tekerrürlü olarak elle ekilmiştir. Test materyalinin ekiminde ayrıca, erken dönemde hastalığın bulaşmasını engellenmesi için tekerrürler arası mesafe 50 cm, farklı hastalık dozu uygulama blokları arasında mesafe 75 cm olacak şekilde ekim yapılmıştır. Uygulamalar arasında, hem hastalığın gelişim düzeyini kontrol etmek, hem de hastalığın tarlada homojen dağılımını sağlamak için LC genotipi test materyali aynı şekilde ve aynı zamanda ekilmiştir.

Hastalık inokülasyon uygulamaları Ulusal Bitki Koruma Standartlarına (Li ve ark., 1989) uygun olarak yapılmıştır. İnokülasyon için yeni toplanmış etmenin sporları (ürediosporları) %0 (Negatif kontrol grubu), 3 mg/200 mL (%25), 6 mg/200 mL (%50), 12 mg/200 mL (%100) dozları uçucu mineral yağ (Soltrol® 170) içerisinde homojenize edilerek ULV+ cihazı kullanılarak güneşin batışına yakın zamanda inoküle edilmiştir. Hastalık, reaksiyon değerlendirmelerinin yapılacağı 6 bloğa homojen olarak uygulanmış olup uygulamalar (bloklar) arası sporların sürüklenmesinin engellenmesi için plastik taşınabilir bariyerler kullanılmıştır. Test materyalinin farklı fenolojik gelişme dönemlerinin belirlenmesi için Feekes skalası kullanılmıştır (Large, 1954). “Sapa kalkma dönemi” olan 06 Mayıs 2019 tarihinde (Feekes 6) birinci inokülasyon, “çiçeklenme başlangıcı öncesi dönemi” (Feekes 10) olan 13 Mayıs 2019 tarihinde ikinci inokülasyon uygulaması yapılmıştır.

Erken dane dolum ve süt olum döneminde değişen düzeylerdeki sarı pas hastalık reaksiyonları değerlendirilmiştir. Spektral ölçümlerin yapılması için lokasyonun özelliğine bağlı olarak süt olum dönemi olan Mayıs ayının (25 Mayıs 2019) ortasından sonraki bir dönem seçilmiştir. Tüm test materyali ve LC genotipinin hastalık reaksiyonlarının değerlendirilmesi ve hiperspektral değerlendirmeleri 25 Mayıs 2019 (Çiçeklenme Başlangıcı (Erken Dönem) (Feekes 10.5.1), 06 Haziran 2019 (Dane Bağlama (Erken-Orta Dönem) (Feekes 10.5.3), 15 Haziran 2019 (Süt Olum Dönemi (Orta-Geç Dönem) (Feekes 10.5.4), 23 Haziran 2019 (Sararma Dönemi (Geç Dönem) (Feekes 11.1) tarihlerinde (7 gün aralıklı periyotlarla) eş zamanlı olarak yapılmıştır.

Hastalığın reaksiyonlarının değerlendirmeleri için “Modifiye Cobb” skalası kullanılmıştır. Hastalığın şiddeti (Hastalığın yaprakta kapladığı % alan) (Peterson ve ark, 1948) ve hastalığın reaksiyon tiplerinin (Yaprakta gözlenen reaksiyon tipleri; R:0,2; MR:0,4, MR-MS:0,6; MS:0,8; S: 1) (Roelfs ve ark., 1992) çarpılmasıyla Enfeksiyon Katsayısı (EK) hesaplanmıştır (Roelfs ve ark., 1992). EK hesaplandıktan sonra 5 grup oluşturulmuştur (Akan, 2019). Bu gruplandırmaya göre; EK= 0; Immun, EK ≤ 0,1-5; Dayanıklı, EK ≤ 5.1-20; Orta Dayanıklı, EK ≤ 20.1-40; Orta Hassas, EK ≤ 40.1-100; Hassas olarak değerlendirilmiştir. EK ≤ 0-20; Dayanıklı grup, EK ≤ 20.1-100 hassas grup olarak değerlendirilmiştir.

Bitki Kanopi Seviyesi Spektral Yansıma Ölçümlerinin Alınması

Spektroradyometrik kanopi reflektans ölçümleri, portatif el spektroradyometre cihazı kullanılarak güneş ışığının yeryüzüne dik açıyla geldiği (11:00-15:00 saatleri arasında) ve bulutsuz zaman dilimlerinde yapılmıştır. Spektral sensor yardımıyla, spektral reflektans ölçümleri, buğdayın farklı gelişme dönemlerinde (Çiçeklenme ve süt olum dönemi arası (Feekes skalası 10.5.1 - 10.5.3 - 10.5.4 evreleri) farklı ama periyodik zaman aralıklarıyla (25 Mayıs 2019 ile 06 ve 15 Haziran 2019) 331-1141 nm 'lik bant genişliğinde 3 nm'lik aralıklarla alınmıştır. Sararma dönemi olan 23 Haziran 2019 tarihinde yapılan ölçümler amaca uygun olmadığı için değerlendirmeye alınmamasına karar verilmiş olup, değerlendirmeye erken dönem olan çiçeklenme başlangıcında (tarihinde) yapılan okumalar, geç dönem içerisine ise dane dolum dönemi (tarihinde) ve süt olum döneminde (tarihinde) alınan ölçümler dahil edilmiştir. Ekmeklik ve makarnalık buğday çeşitlerinde elektromanyetik spektrumun her kategorisi için hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerinde yapılan ölçümlerin sadeleştirilmesi için ortalaması alınarak hesaplamada kullanılmış ve spektral yansıma değerleri elde edilmiştir. Ölçümler yaklaşık, toprak yüzeyine 25°'lik bir açı ile bitki kanopi yüzeyinden 25 cm'lik bir yükseklikten yapılmıştır. Yapılan tüm ölçümler bilgisayar ortamına kablo bağlantısı kullanılarak eş zamanlı olarak aktarılmıştır. Spektroradyometrenin kalibrasyonu, reflektans ölçümleri öncesinde standart beyaz bir levha (Ba_2SO_4) kullanılarak yapılmıştır. Yapılan kalibrasyonla tüm yansıma değerlerinin okumaları, gürültü ve atmosferin olumsuz etkilerinden en az derecede etkilenecek şekilde alınarak ölçümler tamamlanmıştır.

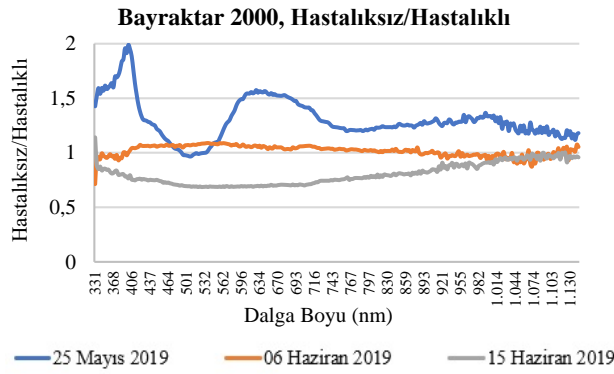
BULGULAR ve TARTIŞMA

Test materyali olan ekmeklik ve makarnalık buğday çeşitlerinde hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerinde yansıma oranları (%) dikkate alınarak farklı fenolojik dönemler için yansıma eğrileri oluşturulmuştur.

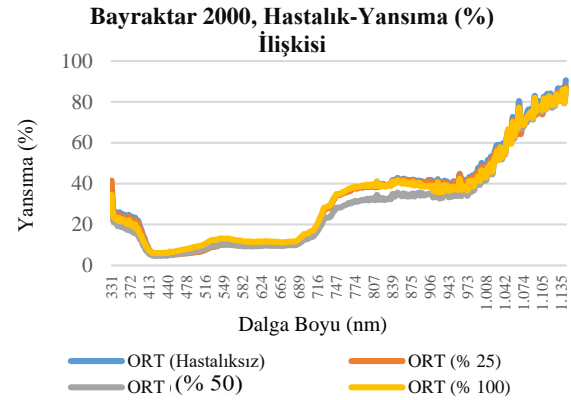
Ekmeklik çeşitlerin farklı fenolojik dönemlerinde elde edilen bulgular; Bayraktar 2000 çeşidinde, fenolojik dönemler arası yansıma değerleri arası farklılığın en fazla olduğu erken dönem (çiçeklenme başlangıcı) ve erken-orta dönem (dane dolum) olan dönem içerisinde yer alan Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bölgesi içerisindeki 550-750 nm etkili bant aralığı olarak belirlenmiştir. Yakın kızılötesi (NIR, Near-infrared) bölge içerisinde yer alan 850-1150 nm bant aralığı hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında önemli olduğu saptanmıştır (Şekil 1). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında, en etkili hastalık dozu uygulamasının yine aynı bant aralığında %50 hastalık inokülasyon dozunun olduğu, bunu sırasıyla %100 ve %25 hastalık dozu uygulamalarının belirlenmiştir (Şekil 2).

Demir 2000 çeşidinde fenolojik dönemler arası yansıma değerleri arası farklılığın en fazla erken dönem çiçeklenme başlangıcı ve dane dolum dönemi içerisinde görünür bölgede Mavi+Yeşil bölgede 426-575 nm bant aralığında, Yeşil+Kırmızı bölgesi içerisinde yer alan 540-750 nm bant aralığının etkili olduğu saptanmıştır. Yakın kızılötesi bölge içerisinde yer alan 776-1134 nm bant aralığı hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında önemli olarak değerlendirilmiştir (Şekil 3). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında en etkili hastalık inokülasyon dozunun yine aynı bant aralığında %50 dozunun olduğu, bunu sırasıyla %100 ve %25 hastalık dozu uygulamalarının izlediği belirlenmiştir (Şekil 4).

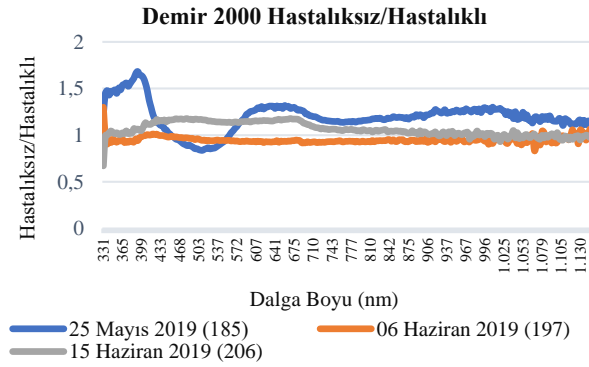
Buğday'da Çok Bantlı (Hyperspectral) Veriler Kullanılarak Sarı Pas Hastalığının İzlenmesinde Spektral Oranlama Tekniğinin Kullanımı



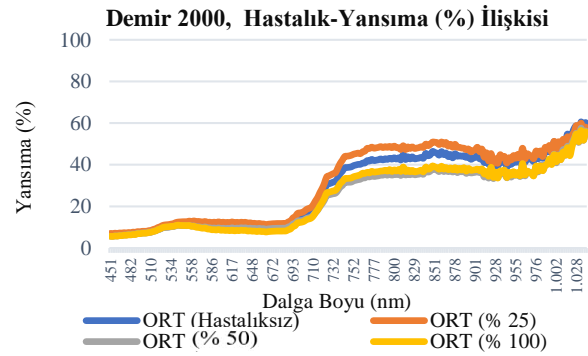
Şekil 1. Bayraktar 2000 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönemler



Şekil 2. Bayraktar 2000 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

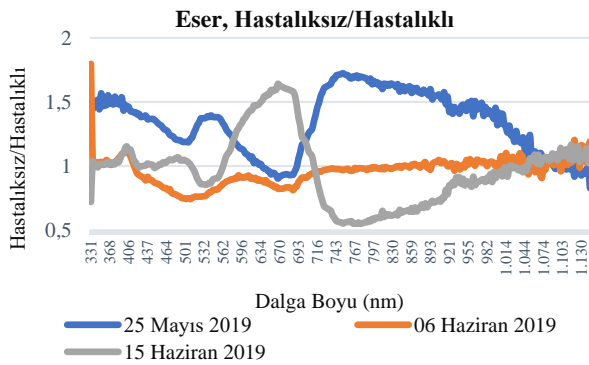


Şekil 3. Demir 2000 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönemler

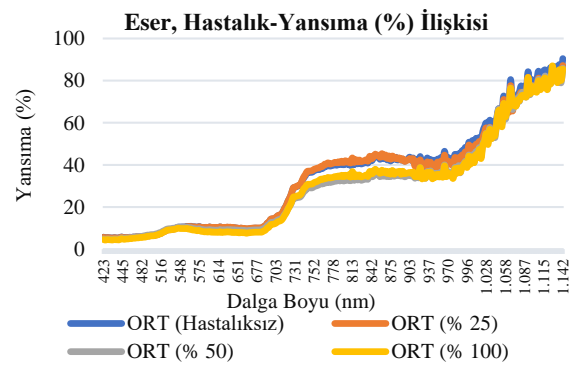


Şekil 4. Demir 2000 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

Eser çeşidinde, hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında kullanılacak olan etkili bant bölgeleri, görünür bölgede Yeşil+Kırmızı bölge bantları 575-702 nm aralığı olarak belirlenmiştir. Ancak en etkili bölgenin farklı fenolojik dönemler arası yansıma değeri aralığının en fazla olduğu erken dönemde yakın kızılötesi bölgesi bantlarından 702-1089 nm aralığı olduğu belirlenmiştir (Şekil 5). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında en etkili hastalık inokülasyon dozlarının yine aynı bant aralığında %50 ve %100 hastalık dozu uygulamalarının olduğu belirlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 5. Eser çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönemler

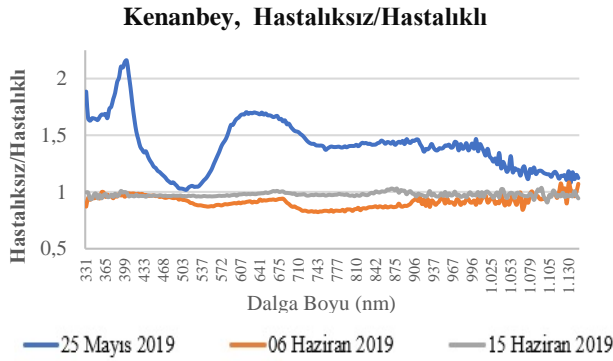


Şekil 6. Eser çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

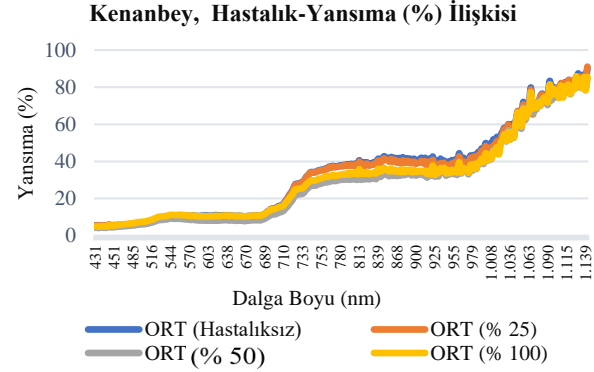
Kenanbey çeşidinde fenolojik dönemler arası yansıma değerleri arası farklılığın en fazla, erken dönem çiçeklenme başlangıcı ve erken-orta dönem olan dane dolmuş dönemi içerisinde yer alan

Buğday'da Çok Bantlı (Hyperspectral) Veriler Kullanılarak Sarı Pas Hastalığının İzlenmesinde Spektral Oranlama Tekniğinin Kullanımı

Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bölgesi içerisindeki 530-756 nm bant aralığının etkili olduğu saptanmıştır. Yakın kızılötesi bölge içerisinde bulunan 760-1020 nm bant aralığı, hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında önemli olduğu belirlenmiştir (Şekil 7). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında en etkili hastalık inokülasyon dozunun yine aynı bant aralığında %50 dozu olduğu belirlenmiş olup bunu sırasıyla %100 ve %25 dozlarının takip ettiği belirlenmiştir. (Şekil 8).



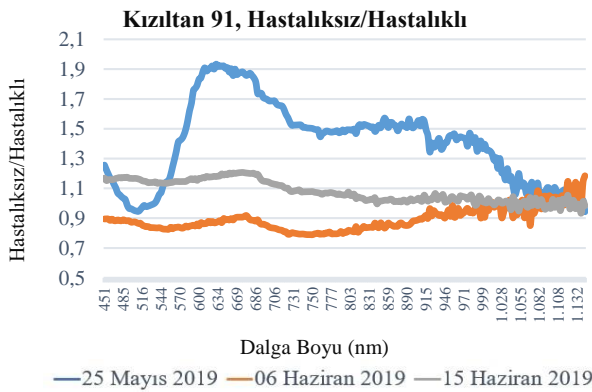
Şekil 7. Kenanbey çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönem



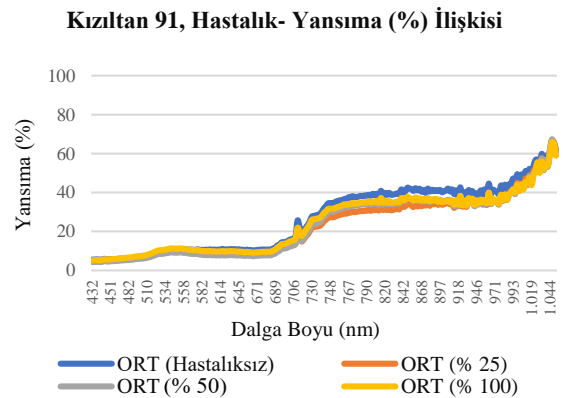
Şekil 8. Kenanbey çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

Makarnalık çeşitlerin farklı fenolojik dönemlerinde elde edilen bulgular;

Kızıltan 91 çeşidinde, fenolojik dönemler arası yansıma değerleri arası farklılığın en fazla, erken çiçeklenme başlangıcında, Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bölgede yer alan 560-731 nm bant aralığında belirlenmiştir. Yakın kızılötesi bölge içerisinde yer alan 760-921 nm bant aralığı hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında önemli olarak belirlenmiştir (Şekil 9). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında en etkili hastalık inokülasyon dozunun yine aynı bant aralığında (760-921 nm) %25 dozu olduğu, bunu sırasıyla %50 ve %100 dozlarının takip ettiği belirlenmiştir (Şekil 10).



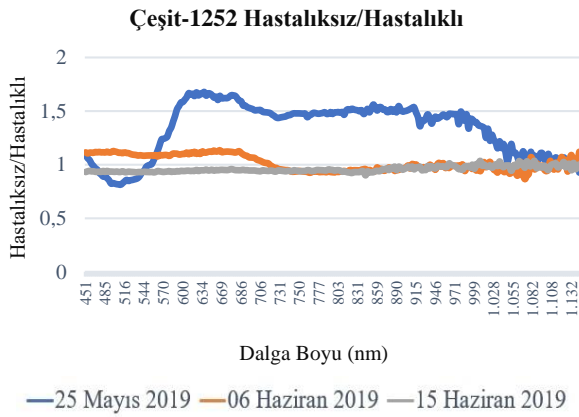
Şekil 9. Kızıltan 91 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönem



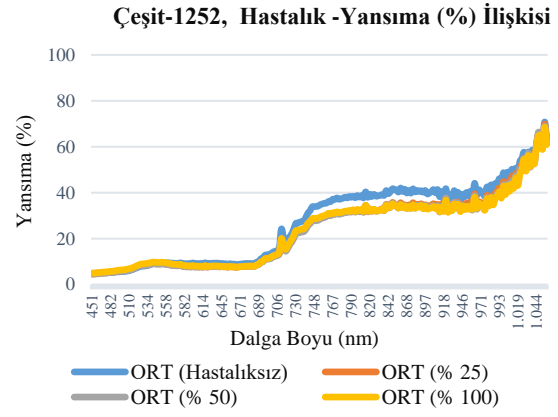
Şekil 10. Kızıltan 91 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

Çeşit-1252 çeşidinde, fenolojik dönemler arası yansıma değerleri arası farklılığın en fazla, çiçeklenme başlangıcı olan dönemde Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bölgede yer alan 550-730 nm etkili bant aralığında belirlenmiştir. Yakın kızılötesi bölge içerisinde yer alan 730-990 nm bant aralığının hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında önemli olduğu saptanmıştır (Şekil 11). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında en etkili hastalık inokülasyon dozunun yine aynı bant aralığında (730-990 nm) %100 dozu olduğu, bunu sırasıyla %50 ve %25 dozlarının izlediği belirlenmiştir (Şekil 12).

Buğday'da Çok Bantlı (Hyperspectral) Veriler Kullanılarak Sarı Pas Hastalığının İzlenmesinde Spektral Oranlama Tekniğinin Kullanımı

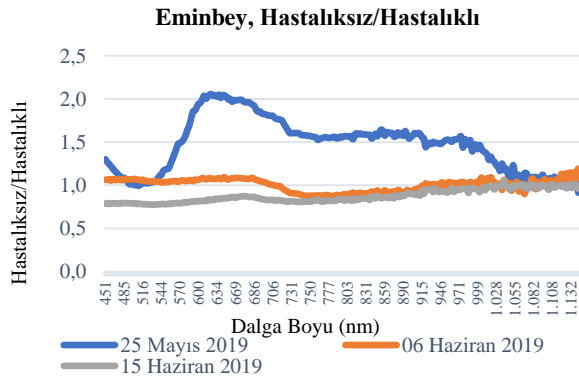


Şekil 11. Çeşit-1252 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönem

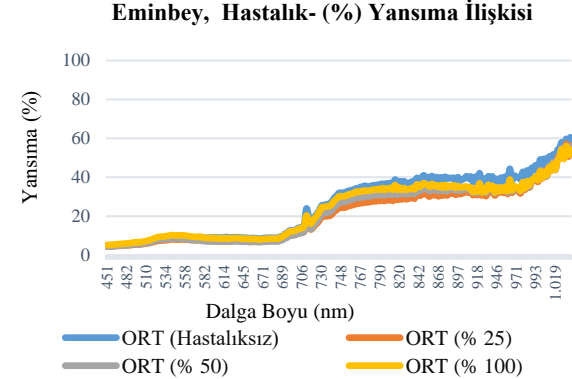


Şekil 12. Çeşit-1252 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

Eminbey çeşidinde, fenolojik dönemler arası yansıma değerleri arasındaki fark en fazla, çiçeklenme başlangıcı olan dönemde Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bölgede yer alan 544-760 nm etkili bant aralığında belirlenmiştir. Yakın kızılötesi bölge içerisinde yer alan 776-990 nm bant aralığı hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında önemli olduğu saptanmıştır (Şekil 13). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında en etkili hastalık inokülasyon dozunun yine aynı bant aralığında (776-990 nm) %25 dozu olduğu, bunu sırasıyla %50 ve %100 dozlarının izlediği belirlenmiştir (Şekil 14).



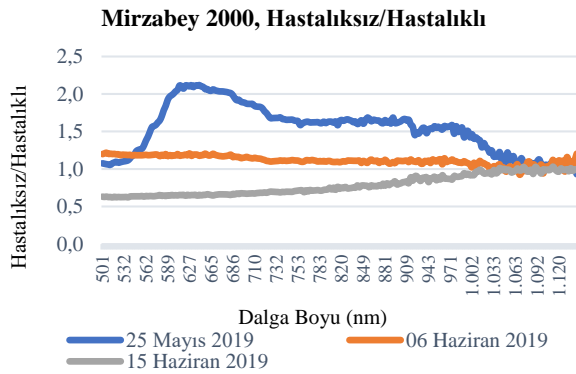
Şekil 13. Eminbey çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönem



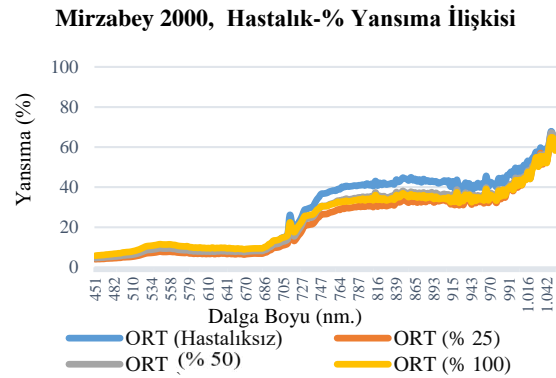
Şekil 14. Eminbey çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

Mirzabey 2000 çeşidinde, fenolojik dönemler arası yansıma değerleri arasındaki fark en fazla, çiçeklenme başlangıcı olan erken dönemde Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bölgede yer alan 537-756 nm etkili bant aralığında belirlenmiştir. Yakın kızılötesi bölge içerisinde yer alan 760-912 nm bant aralığı hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin ayırımında önemli olarak saptanmıştır (Şekil 15). Hastalık reaksiyonlarının ayırımında en etkili hastalık inokülasyon dozlarının yine aynı bant aralığında (760-912 nm) %25 olduğu bunu sırasıyla %100 ve %50 hastalık dozlarının takip ettiği belirlenmiştir (Şekil 16).

Buğday'da Çok Bantlı (Hyperspectral) Veriler Kullanılarak Sarı Pas Hastalığının İzlenmesinde Spektral Oranlama Tekniğinin Kullanımı



Şekil 15. Mirzabey 2000 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili fenolojik dönem



Şekil 16. Mirzabey 2000 çeşidinde hastalık gelişiminde etkili bant aralıkları

Bir yaprağın spektral-optik değerlendirilmesi, yaprağın strüktürü ve bu yapı içerisindeki mevcut pigmentlerin yapısına bağlıdır. Klorofil; bitkinin yeşil yaprakları içerisindeki mevcut dominant pigmenttir. İnsan gözü sadece canlı bitkinin rengi olarak yeşil ışığın baskın olduğu yansımasını görür (Myers, 1983; Lillesand ve Kiefer 1994; Campbell ve Wynne 2011). Bununla birlikte yaprak pigmentleri, yaprakların yansıma karakteristiklerini ve ışık absorpsiyonunu önemli düzeyde etkileyen karotenoidler ve antosiyaninler içerir. Yaprak gelişimi sürecinde klorofil miktarı zamanla azalır, karotenoidlerin miktarı artar ve yaprak sararır. Bu durumda görünür bölgede (500 nm) yansıma değerinde keskin bir artış gözlenmesi beklenir. Bu artış görünür bölgenin yeşil ve kırmızı bantları boyunca devam eder. Yakın kızılötesi (NIR) dalga boylarında sarı yapraklar, yeşil yapraklara göre daha düşük yansıma göstermektedir (Myers 1983; Lillesand ve Kiefer, 1994; Campbell ve Wynne 2011). Yaprığın üst kutikula ve epidermisi NIR'a karşı hemen hemen tamamen şeffaf olup yaprağın dışına çok az NIR ışığı yansıtılır. Üst epidermis içerisinden geçen ışık, yaprağın mezofil dokuları ve boşlukları içerisine dağılır. Bunun çok az bir kısmı absorbe edilir. Geriye kalan önemli bir kısmı (%60) yaprak üst kısmına doğru yansıtılan enerji veya aşağıya doğru taşınan enerji olarak dağılır. Bu durum yaprakların iç strüktürün canlı vejetasyonuna oranla NIR yansımasından sorumlu olduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir (Nilsson, 1995b). Klorofil, elektromanyetik spektrum üzerindeki görünür (visible) bölgedeki mavi (blue) (450 nm) ve kırmızı (red) (680 nm) bölgelerdeki ışığın yaklaşık %70-90'lık kısmını absorbe eder. Yeşil (green) ışık ne kadar az absorbe edilirse o kadar fazla yansıtılır (Nilsson, 1995a). Hastalık belirtisi gözlenmeyen bitkilerde, yeşil bant dışındaki "görünür" bölgede yüksek absorpsiyon (düşük reflektans) belirlenirken, "NIR bölgede düşük absorpsiyon (yüksek reflektans)" belirlendiği bildirilmiştir (Nilsson, 1995a). Bu periyot süresince hastalık belirtisi gözlenen bitkilerin yansıma eğrisinin şekli ile, hastalık belirtisi gözlenmeyen bitkilerin yansıma eğrisi temelde birbirine benzerlik göstermekle birlikte görünür bölgede fotosentetik pigmentler nedeniyle düşük reflektans, NIR ise yüksek reflektans gösterdiği değerlendirilmiştir. Bu iki araştırmanın bu kısımlarının sonuçlarının benzer olduğu değerlendirilmiştir. Gelişimin ileri aşamalarında yakın kızılötesi bölgede düşüş eğilimi gözlemlendiği rapor edilmiş (Feng ve ark., 2017) olup çalışma ile genel olarak fenolojideki ilerlemeye bağlı olarak erken dönemde görünür bölgede yansıma değerinde artış olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, kardeşlenme ve sapa kalkma döneminde hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin arasındaki reflektans değerleri arasındaki farklılık belirgin olarak değerlendirilmemişken, fenolojinin ileri dönemlerinde bu farklılık daha açık olarak değerlendirilmiştir. Bitki gelişiminin ileri dönemlerinde görünür bölgede (500-700 nm) hastalık inoküle edilen test materyallerinde yansıma değerleri, hastalık inoküle edilmeyen materyallerin yansıma değerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yakın kızılötesi bölgede ise

hastalık inoküle edilen test materyallerin hastalık inoküle edilmeyen test materyallerine göre daha düşük yansıma değerleri gösterdiği tespit edilmiştir. Spektral farklılıklarının karşılaştırılması sonucu, hem hastalık inoküle edilmeyen hem de hastalık inoküle edilen test materyallerinde kırmızı ve yakın kızılötesi bölgede 520-710 nm, 730-1000 nm (Ekimden Sonraki Gün (DAS) 214 gün) bant değerlerinde yüksek yansıma değerlerine ulaşabildiği belirlenmiştir. Benzer sonuçlar Yuan ve ark., (2013) tarafından yürütülen bir çalışmada; farklı bant aralıklarındaki bu bölgelerdeki değişimler bitkilerin mezofil dokusundaki pigmentlerin kapsamı ve yaprakların yaşlanması ile ilgili olduğu rapor edilmiştir.

Test edilen materyalin, kanopi seviyesinde yapılan incelemelerinde bu yansıma değerlerinin değişimleri buğdayda kanopinin spektral reflektans karakteristikleri ile hastalık reaksiyonu arasındaki sayısal ilişkilerin ve analizlerin oluşturulmasının temelini teşkil ettiği düşünülmektedir. Bu değişimin ortaya konulabilmesi için aynı gelişme dönemi içerisinde hastalık inoküle edilmeyen materyallerinde spektral yansıma değerleri, hastalık inoküle edilen test materyallerinde yansıma değerlerine oranlanmış ve elde edilen değerler grafikler üzerinden yorumlanmıştır. Buğdayda farklı büyüme aşamalarına bağlı olarak kanopinin spektral yansımalarındaki dinamik değişimler, hastalık reaksiyonu ile olan ilişkilerin sayısal olarak analiz edilmesini mümkün hale getirmektedir. Bitkilerde strese neden olan faktörler, yaprakların iç boşluklarında hücre duvarının bozulmasına, Yakın kızılötesi (NIR, Near-infrared) bölgedeki yansımanın azalmasına neden olur. Bu durumun bir sonucu olarak, görünür ve NIR bölgedeki bu değişiklikler, bazı abiyotik ve biyotik strese bağlı zararların belirlenmesinde kullanılacak vejetatif canlılıktaki değişiklikleri ortaya çıkarabilirler (Hatfield ve Pinter 1993; Nilsson 1995b; Zhang ve ark., 2003).

SONUÇ

Bu çalışma ile farklı pas hastalık dozu uygulamalarına bağlı olarak farklı fenolojik gelişme dönemlerinde buğdayda strese bağlı ortaya çıkabilecek olan morfolojik değişimlerin elektromanyetik spektrum üzerinde farklı bant bölgelerine göre elde edilen spektral yansıma değerleri ile takibi esas alınmıştır. Eş zamanlı olarak hastalık inoküle edilen ve edilmeyen bitkilerden elde edilen bu yansıma değerleri oranlanarak özellikle hastalığın erken dönemde değişimin en fazla olduğu bant aralıkları bulunmaya çalışılmıştır. Hedefimiz çeşitler düzeyinde hastalık takibinde özellikle erken dönemde görünür ve Yakın Kızıl ötesi bölgede hangi bant aralıklarının etkili olduğunu ortaya koymaktır.

Ekmeklik buğday çeşitlerinde hastalıklı ve hastaliksız bitkilerde yansıma değerleri arasındaki farklılıklar çiçeklenme başlangıcı ve dane dolum döneminde görünür bölgede Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bantlarında 426-776 nm aralığında fazla (yüksek) olarak değerlendirilmiş, hastalık reaksiyonlarının belirlenmesinde “en etkili bölge yakın kızılötesi 702-1150 nm” olarak değerlendirilmiştir. Makarnalık çeşitlerde ise yansıma değerleri arasındaki farklar Yeşil+Kırmızı+Kırmızı Sınır bantlarında 537-760 nm bant aralığında fazla (yüksek) olarak değerlendirilmiş olup, hastalık reaksiyonlarının belirlenmesinde “en etkili bölge yakın kızılötesi 730-990 nm” olarak tespit edilmiştir. Ekmeklik ve makarnalık buğday çeşitlerinde hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyallerin yansıma oranları dikkate alınarak farklı fenolojik dönemler için yansıma eğrileri oluşturulmuştur. Hastalık inoküle edilmeyen ve hastalık inoküle edilen test materyaller karşılaştırıldığında sarı pas hastalığı ile inoküle edilmiş bitkilerin spektral yansıma değerleri, aynı gelişme dönemi süresince “görünür bölgede artarken”, “Yakın Kızılötesi” bölgede azalmıştır”. Hastalık reaksiyonunun ayırımında kullanılan en etkili hastalık dozu uygulaması ekmeklik çeşitlerde %50 olarak değerlendirilirken, bu dozu %100 ve %25 dozlarının izlediği belirlenmiş, makarnalık çeşitlerde %25 hastalık dozu uygulaması en etkili doz olarak değerlendirilirken, bu dozu %50 ve %100 dozlarının izlendiği belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu Araştırma 2018-2019 Yılları arası Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Patoloji deneme alanında Yürütülen “Kışlık buğdayda farklı demir ve çinko uygulamalarının sarı pas (*Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*) hastalığı üzerine olan mevsimsel etkilerinin çok bantlı veriler kullanılarak belirlenmesi” isimli Yüksek Lisans tezi (YÖK Tez No: 671046/Tarih: 25.05.2021) verilerinin bir kısmından faydalanılarak hazırlanmıştır. Tez jürisinde bulunan sayın Prof. Dr. Hikmet GÜNAL ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Nurullah ACİR'e katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Çalışmaya katkılarından dolayı Dr. Nilüfer AKCI'ye teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Fikir/Hipotez, Materyal, Yöntem, Araştırma, Veri İşleme, Veri analizi, Görselleştirme, Yürütücü/Danışman, Proje Yönetimi, Özgün Taslak Hazırlama, Yazma-inceleme ve Düzenleme, M. AYDOĞDU; Veri işleme, Danışman, Yazma-İnceleme ve Düzenleme, K. AKAN, Bütün yazarlar yayına sunulan makalenin son şeklini gördüler ve onayladılar.

KAYNAKLAR

- Anonim, (2019). Ankara Yenimahalle lokasyonu iklim verileri. T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü
- Akan, K., (2019). Sarı Pas (*Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*) hastalığına dayanıklı makarnalık buğday hatlarının geliştirilmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 6: 661-670.
- Aktas, H., Karaman M., Tekdal, S., Kılıç, H. & Kendal E. (2012). Evaluating of yield losses caused by yellow rust pressure in some bread wheat genotypes. 13th International Cereal Rusts and Powdery Mildews Conference. Beijing, Chine. Abstract book: Volume I., 16 p.
- Braun, H.J. & Saari E.E. (1992). An assessment of the potential of *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici* to cause yield losses in wheat on the Anatolian Plateau of Turkey. *Vortr. Planzenzuchtg.*24,121-123.
- Campbell, J.B. & Wynne, R.H. (2011). *Introduction to remote sensing*. Guilford Press. New York.
- Cat, A., Tekin, M., Akan, K., Akar, T., & Catal, M. (2023). Virulence characterization of the wheat stripe rust pathogen, *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*, in Turkey from 2018 to 2020. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 45(2), 158-167.
- Çat A, Tekin M, Çatal M, Akan K, & Akar T. (2017). Buğdayda sarı pas hastalığı ve dayanıklılık ıslahı çalışmaları. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 30(2), 97-105.
- Chen X., 2005. Epidemiology and control of stripe rust (*Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*) on wheat. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 27(3), 314- 337.
- Devadas, R., Lamb, D.W., Backhouse, D. & Simpfendorfer, S. (2015). Sequential application of hyperspectral indices for delineation of stripe rust infection and nitrogen deficiency in wheat. *Precision Agriculture* 16, 477–491 <https://doi.org/10.1007/s11119-015-9390-0>
- Düşünceli, F., Çetin, L. ve Albustan, S. (1996). Occurrence and Impact of wheat stripe rust (*Puccinia striiformis*) in Turkey in 1994/95 crop season. *Cereal Rusts and Powdery Mildews Bulletin*.24, Supplement.309 p. Proc. of the 9th CR&PMC,2-6 September 1996, Lunteren, The Netherlands.
- Eversmeyer, M. G. & Kramer, C.L. (2000). Epidemiology of wheat leaf and stem rust in the central great plains of the USA, *Annual Review of Phytopathology*. 38, 491–513.

- Feng, W., Qi, S., Heng, Y., Zhou, Y., Wu, Y., Liu, W., He, L. & Li, X. (2017). Canopy vegetation indices from in situ hyperspectral data to assess plant water status of winter wheat under powdery mildew stress. *Frontiers in Plant Science*, 8,1219. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01219>.
- Gitelson, A., Kaufman, Y.J., Stark, R. & Rundquist, D. (2002). Novel algorithms for remote estimation of vegetation fraction. *Remote Sensing of Environment*, 80, 76-87.
- Hatfield, P.L. & Pinter Jr, P.J. (1993). Remote sensing for crop protection. *Crop Protection*, 12 (6), 403-413. [https://doi.org/10.1016/0261-2194\(93\)90001-Y](https://doi.org/10.1016/0261-2194(93)90001-Y).
- Kolmer, J. A. (2005). Tracking wheat rust on a continental scale. *Current Opinion in Plant Biology*, 8(4), 441-449.
- Large, E.C. (1954). Growth stages in cereals illustration of the Feekes scale. *Plant Pathology*. 3 (4): 128–129. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3059.1954.tb00716.x>.
- Li, G.B., Zeng, S. M. & Li, Z.Q. (1989). Integrated management of wheat pests (pp. 185-186). Beijing: Press of Agriculture Science and Technology of China.
- Lillesand, T.M. & Kiefer, R.W. (1994). *Remote Sensing and Image Interpretation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Lu, J., Ehsani, R., Shi, Y., de Castro, A.I. & Wang, S. (2018). Detection of multi-tomato leaf diseases (late blight, target and bacterial spots) in different stages by using a spectral-based sensor. *Scientific Reports*. (Nature), 8, 2793.
- Mahlein, A.K., Rumpf, T., Welke, P., Dehne, H.W., Plumer, L., Steiner, U. ve Oerke, E.C. (2013). Development of spectral indices for detecting and identifying plant diseases. *Remote Sensing of Environment*, 128, 21–30.
- Merzlyak, M.N. & Chivkunova, O.B. (2001), Optical properties and nondestructive estimation of anthocyanin content in plant leaves, *Photochemistry and Photobiology*, 74(1), 38-45.
- Moshou, D., Bravo, C., West, J., Wahlen, S., McCartney, A. & Ramon, H. (2004). Automatic detection of 'yellow rust' in wheat using reflectance measurements and neural networks. *Computers and Electronics in Agriculture*, 44 (3),173-188.
- Moshou, D., Bravo, C., Oberti, R., West, J., Bodria, L., McCartney, A. & Ramon, H. (2005). Plant disease detection based on data fusion of hyper-spectral and multi-spectral fluorescence imaging using Korhonen maps. *Real-Time Imaging* 11(2), 75-83.
- Murray, G., Wellings, C., Simpfendorfer, S. & Cole, C. 2005. Stripe rust: Understanding the disease in wheat, New South Wales Department of Primary Industries. Retrieved from <http://www.ricecrc.org/reader/wintercereals/stripe-rust-in-wheat.pdf?MIvalObj=25431&doctype=document&MItypeObj=application/pdf&name=/stripe-rust-in-wheat.pdf>.
- Myers, V.I. (1983). Remote sensing applications in agriculture (in Manual of Remote Sensing) American Soc. Photogramm, and Rem. Sens., *Falls Church, Va* 2111-228
- Naidu, R.A., Perry, E.M., Pierce, F.J. & Mekuria, T., (2009). The potential of spectral reflectance technique for the detection of Grapevine leafroll-associated virus-3 in two red-berried wine grape cultivars. *Computers and Electronics in Agriculture* 66, 38–45.
- Nicolas, H., (2004). Using remote sensing to determine of the date of a fungicide application on winter wheat, *Crop Protection*, 23(9), 853-863.
- Nilsson, H.E., (1995a.). Remote Sensing and Image Analysis in Plant Pathology. *Annual Review of Phytopathology*, 33:489-528. <https://doi.org/10.1146/annurev.py.33.090195.002421>.

- Nilsson, H.E. (1995b). *Remote sensing and image analysis in plant pathology*, *Canadian Journal of Plant Pathology*, 17:2, 154-166, <https://doi.org/10.1080/07060669509500707>
- Penuelas, J., Baret, F., & Filella, I. (1995). Semi-empirical indices to assess carotenoids/chlorophyll a ratio from leaf spectral reflectance. *Photosynthetica*, 31(2), 221-230.
- Peterson, R.F. Campbell, A.B. & Hannah, A.E. (1948). A diagrammatic scale for estimating rust intensity on leaves and stems of cereals. *Canadian Journal of Research*. 26 (Section C),496-500.
- Qin, Z. & Zhang, M. (2005). Detection of rice sheath blight for in-season disease management using multispectral remote sensing, *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 7(2), 115-128.
- Roelfs, A. P. (1978). Estimated losses caused by rust in small grain cereals in the United States, 1918-76 (No. 1363). US Department of Agriculture, *Agricultural Research Service*.
- Roelfs, A.P., Singh, R.P., & Saari. E.E. (1992). *Rust Diseases of Wheat: Concepts and methods of disease management*. Mexico, D.F.: CIMMYT. 81 pages.
- Samborski, D.J. (1985). 'Wheat leaf rust, in the cereal rusts, Vol. 2, Diseases, distribution, epidemiology, and control, A.P. Roelfs, and Bushnell, W.R. (ed), Academic Press, Orlando, FL, USA, 39-55 pp.
- Saari, E.E. & Prescott, J.M. (1985). World distribution in relation to economic losses., in the cereal rusts, Vol. 2, Diseases, distribution, epidemiology, and control, A.P. Roelfs and W.R. Bushnell (eds), Academic Press, Orlando, FL, USA, 259-298 pp.
- Tekin, M., Cat, A., Akan, K., Catal, M., & Akar, T. (2021). A new virulent race of wheat stripe rust pathogen (*Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*) on the resistance gene *Yr5* in Turkey. *Plant Disease*, 105(10), 3292.
- Tekin, M., Cat, A., Akan, K., Demir, H., & Akar, T. (2022). Evaluation of resistance of Turkish bread wheat (*Triticum aestivum*) varieties to recently emerged *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici* races. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 122, 101928.
- Watkins, J. E. (2006). Leaf, stem & stripe rust diseases of wheat. Neb Guide: University of Nebraska Lincoln. Retrieved March 23, 2006 from <http://elkhorn.unl.edu/e-public/pages/publicationD.jsp?publicationId=310#top>.
- Yuan, L., Zhang, J.C., Wang, K., Loraamm, R.W., Huang, W.J., Wang, J.H., & Zhao, J.L. (2013). Analysis of spectral difference between the foreside and backside of leaves in yellow rust disease detection for winter wheat. *Precision Agriculture*, 14, 495-511.
- Zhang, M., Qin, Z., & Ustin, S.L. (2003). Detection of stress in tomatoes induced by late blight disease in California, USA, using hyperspectral remote sensing. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 4(4):295-310. [https://doi.org/10.1016/S0303-2434\(03\)00008-4](https://doi.org/10.1016/S0303-2434(03)00008-4).
- Zhang, J., Pu, R., Huang, W., Yuan, L., Luo, J. & Wang, J. (2012). Using in-situ hyperspectral data for detecting and discriminating yellow rust disease from nutrient stresses. *Field Crops Research*, 134, 165-174

Atf İçin: Mutlu, A.V. ve Özkoç, İ. (2024). *Spiranthes spiralis* L. köklerinde kolonize olan fungal partnerlerin değişimi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 52-65.

To Cite: Mutlu, A.V. & Özkoç İ. (2024). Variation of fungal partners colonizing the roots of *Spiranthes spiralis* L. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 52-65.

Spiranthes spiralis (L.) Chevall'de mikorizal çeşitlilik

Vildan AKIN MUTLU¹, İbrahim ÖZKOÇ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- *Spiranthes spiralis* köklerinin fungal florası.
- Baskın endofitik grup *Tulasnella* üyeleridir.

Anahtar Kelimeler:

- Fungi
- Orchids
- Tohum çimlenmesi
- Simbiyotik kültür
- *Tulasnella*

ÖZET:

Tehdit altındaki orkidelerin etkili bir şekilde korunması için kökle ilişkili fungusların tanımlanması ve tohum çimlenmesinde etkinliğinin değerlendirilmesi koruma protokolleri oluşturmak için önemlidir. Bu nedenle çalışmamızda *Spiranthes spiralis* (L.) Chevall 'in kök-ilişkili funguslarının çeşitliliği araştırılmıştır. Kültüre bağımlı yaklaşımına göre, 'in köklerinden 37 endofitik fungus izole edilmiş, morfolojik ve moleküler tanımlamaları yapılmıştır. kökünde baskın fungus türünün *Tulasnella* cinsi olduğu belirlenmiştir. Türkiye'de ilk kez köklerinden *Thanatephorus fusisporus* türü izole edilmiştir. İzole edilen fungusların *S. spiralis* tohumlarını simbiyotik kültürde çimlendirme etkinlikleri değerlendirilmiştir. Nisan ayında izole edilen VY 25 (*Tulasnella*) izolatu en yüksek çimlenme oranını (%73.77) göstermiştir. VY 1, VY 4, VY 8, VY 16, VY 25, VY 30, (*Tulasnella*) izolatları çimlenmeyi ve fide gelişimini teşvik etmiştir. *Thanatephorus* (%46.79) ve *Ceratobasidium* (%32.42) cinslerinin ise tohumlarını çimlendirmede etkili olmadığı görülmüştür. Araştırma, fungal partnerin gelişim evrelerine ve/veya aylara göre değiştiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma, Türkiye'de köklerinden izole edilen organizmalar için ilk moleküler verileri içermektedir. Aynı zamanda bu sonuçlara göre, tohum çimlenmesini ve bitki büyümesini destekleyen funguslar, nesli tükenmekte olan ılıman orkidelerin korunması ve doğaya yeniden kazandırılması için önerilebilir.

Mycorrhizal diversity in *Spiranthes spiralis* (L.) Chevall

ABSTRACT:

For effective conservation of threatened orchids, identifying root-associated fungi and assessing their activity in seed germination is important for establishing conservation protocols. Therefore, our study investigated the diversity of *Spiranthes spiralis*'s root-associated fungi. According to the culture-dependent approach, 37 endophytic fungi were isolated from the roots and morphologically and molecularly identified. It was determined that the dominant fungal species in the roots was the genus *Tulasnella*. For the first time in Türkiye, the *Thanatephorus fusisporus* species was isolated from roots. The germination efficiency of the isolated fungi in the symbiotic culture of *S. spiranthes* seeds was evaluated. VY 25 (*Tulasnella*) isolate isolated in April showed the highest germination rate (73.77%). VY 4, VY 18, VY 25, (*Tulasnella*) isolates promoted germination and seedling development. *Thanatephorus* (46.79%) and *Ceratobasidium* (32.42%) were not effective in germinating seeds. The study revealed that the fungal partner varied according to developmental stages and months. This study contains the first molecular data for organisms isolated from roots in Türkiye. According to these results, fungi that promote seed germination and plant growth can be recommended for the conservation and reintroduction of endangered temperate orchids.

Highlights:

- Fungal flora of *Spiranthes spiralis*
- The dominant endophytic group is members of *Tulasnella*.

Keywords:

- Fungi
- Orchids
- Seed germination
- Symbiotic culture
- *Tulasnella*

¹ Vildan AKIN MUTLU (Orcid ID: 0000-0002-6330-105X), İbrahim ÖZKOÇ (Orcid ID: 0000-0001-8179-0961), 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Samsun, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İbrahim ÖZKOÇ, e-mail: ozkoci@omu.edu.tr

INTRODUCTION

Orchidaceae is one of the largest families of flowering plants, accounting for about 8% of the Angiosperm variety of species (Chase et al. 2015; Willis, 2017). Only 1000 types have been assessed for the IUCN Global Red List so far (Rankou, H.2011) and 56.5% of those evaluated have been identified as entering one of the threat categories (in critical danger, in danger, and vulnerable). Global climate change, drought, fires, and anthropogenic effects rapidly destroy orchid habitats, requiring the protection of many orchid species. Due to these threats and complex life cycles, orchids are thought to be particularly vulnerable to the impact of global environmental change (Fay et al. 2009; Swarts & Dixon 2009; Gale et al. 2018; Kömpe & Mutlu 2021). For future generations, not only the tropic orchids need effective protection, but many terrestrial orchids have to be protected because they will inevitably be destroyed (Swarts & Dixon 2017). The fungal partners are necessary for all orchids to get nutrient elements from the soil at least in the early stages of development. This relationship continues even in the adult phase (Rasmussen & Rasmussen, 2009; Smith & Read, 2008). The orchid endomycorrhizal fungi improve nutrient element absorption from the soil and regulate the relations between other organisms and the habitats (Smith & Read, 2008; Dighton, 2009). The majority of orchid endomycorrhizal fungi are often members of the genus *Rhizoctonia*, which is included in Basidiomycota (Smith & Read, 2008; Dearnaley et al. (2012). *Rhizoctonia*-like fungi include members of Ceratobasidiaceae, Tulasnellaceae, and Sebaciniales (Dearnaley et al. (2012). Previous studies have revealed that terrestrial orchids are associated with a wide variety of fungi (Herrera et al. (2017). Studies have been done in Europe on the fungal diversity of terrestrial photosynthetic orchids (usually *Anacamptis*, *Himantoglossum*, *Ophrys*, *Orchis* and *Serapias*) (Girlanda et al. 2011; Jacquemyn et al.,2012; Mutlu & Kömpe, 2020). Determination of orchid endomycorrhizal fungi is the first and the most essential step for orchid conservation and reintroduction (Shao et al. 2017). The next step is to identify the fungi that promote seed germination to conduct *in vitro*, *ex vitro* or *in situ* propagation studies (Shao et al. 2017). The Species of *Spiranthes* have spread across Europe, North-West Africa, Syria, Iran and all regions of Türkiye. It contains about 40 species worldwide. *S. spiralis* (L.) Chevall, which is classified as having the "Least Concern" status according to the European IUCN Red List (Rankou, H.2011) is perennial or tuberous plant. *S. spiralis* which is called the pearl orchid (Güner et al 2012) is one of the two *Spiranthes* species in Türkiye (Davis, 1967). Unlike other temperate orchids, plants flowers during autumn. The roots of other orchids often dry out and die after fruit formation, but the roots are napiform. These napiform roots remain underground all year. Previously, in Türkiye, the isolation of fungi from roots and *in situ* seed surfaces was done by Sazak & Ozdener (2006). According to morphological properties, *Rhizoctonia repens*, isolated from the roots, was classified as *Rhizoctonia solani* AG A at the stage of *in situ* seeds. The isolation of fungi from the roots of during the flowering phase for two years (2006 and 2007) showed a variety of mycorrhizal fungi (Tondello et al., 2012). However, the effects of these isolates on germination were not tested. It is not known whether there is a specific relationship between mycorrhizal fungi and the seed germination. However, a different result was shown with *Spiranthes brevilabris*, where it was determined that there is a specific relationship between the fungus isolated from *S. brevilabris* roots and the seeds' germination (Stewart & Kane, 2007). The rhizosphere microbiome represents a dynamic and complex network of relationships concerning the microbial community in plant roots. This structure, which is generally considered the second genome of the plant, has very important roles in plant health. Since it is known that the plant microbiome collectively contributes to plant growth and development, revealing and developing this structure will also be important for orchid cultivation (Afridi et al., 2022).

In light of this information, the main purpose of this study is to determine (i) the diversity of mycorrhizal fungi in the roots of plants throughout the year, (ii) the effect of root endophytic fungi on germination and seedling development of seeds under *in vitro* conditions.

MATERIALS AND METHODS

Study Site

S. spiralis is distributed in all regions of Türkiye. The research area was chosen as Ondokuz Mayıs University campus in Samsun province located in the central part of the Black Sea region of Türkiye. The habitat is open areas near oak forests.

Isolation of Fungi from Roots

Fungal isolation started in September 2013 when the plant was in blossom and continued until July 2014 when the above-ground parts of the plants were dry. Old and young roots of plant individuals were taken every month. Roots were examined under the microscope for fungus infection and all roots containing fungal coils were used for fungal isolation. Fungal isolations were carried out according to the method of Clements et al. (1986). Then the roots were surface-sterilized in 1.5% NaOCl solution for 1-2 minutes and washed in sterile distilled water. Root pieces of 1–2 cm in length were placed in isolation medium under aseptic conditions and then incubated at 25 °C in the dark for 1–2 days. Hyphae developing from root fragments were pre-identified under a Leica light microscope at $\times 10$ magnification. *Rhizoctonia*-like fungi were defined as rhizomorph and asexual fungi that did not form conidia in young vegetative hyphae, showing steep branching, narrowing at or near the branching point, and septum formation close to the branching point (Clements et al., 1986). Each *Rhizoctonia*-like colony was transferred to fungus isolation medium (FIM) (0.50 g/L Ca(NO₃)₂, 0.20 g/L KH₂PO₄, 0.10 g/L KCl, 0.10 g/L MgSO₄·7H₂O, 0.10 g/L Yeast extract, 5.0 g/L sükröz, 10.0 g/L agar) and purified (Clements et al., 1986). Pure fungal cultures were stored at 4 °C until the study's next step.

Morphological Identification of Fungal Isolates

Rhizoctonia-like isolates were incubated in the dark at 26 \pm 2°C for 10 days in Potato Dextrose Agar (PDA) medium (Oxoid, CM0139) to determine colony color, colony appearance, rate of colony growth, sclerotia presence, and sclerotia diameter (Carling et al., 1987; Sneh et al., 1991). Colony color and colony appearance were determined according to the Royal Horticultural Society color catalogue (RHS, 1995). The isolates were incubated for 3 days at 26 \pm 2°C in a petri dish containing Water agar (WA) to determine the hyphae diameter and the number of nuclei, staining with Safranin O and 3% KOH (Bandoni, 1979). Nuclei were counted in 15 randomly selected cells.

Molecular Identification of Fungal Isolates

The isolates to be molecularly characterized were first transferred to 250 mL Erlenmeyer flasks containing Potato dextrose broth (PDB) medium (Oxoid, CM0962) and placed in a shaking incubator at 180 rpm and 24°C for 10 days in the dark. Developed fungal mycelia were collected by filtration, washed three times with sterile distilled water, dried, crushed to powder in liquid nitrogen and placed in sterile 1.5 ml Eppendorf (Carling et al., 1987).

Approximately 50 mg of mycelial powder per isolate was used to extract the genomic DNA according to the CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) method (Pascual et al., 2001). The DNA template was dissolved in 1 x TE buffer (1 mM EDTA, 10 mM Tris-HCl, pH 8.0). DNA concentration was measured using a nanospectrophotometer (DS-11 FX+, Denovix Inc., Wilmington, DE, USA). The

DNA obtained for each isolate was diluted to 10 ng/μL with 1 x TE solution and used for PCR experiments.

The ITS4 (TCCTCCGCTTATTGATATGC) / ITS5 (GGAAGTAAAAGTCGTAACAAGG) primer pair was used to amplify the ITS region of the genomic rDNA of *Rhizoctonia* isolates (White et al., 1990). A 50 μl reaction mixture was prepared for amplification. Each reaction mix contained: 1μl template DNA, 5μl 10XPCR buffer, 1μl dNTP (2.5 mM) mix, 3μl MgCl₂, 1μl Primer ITS-4 (25 mM) and 1μl Primer ITS-5(25 mM), 0.25μl Taq polymerase (5U), 37.75μl sterile ddH₂O. The negative control contained the same PCR reagents but not genomic DNA. The PCR reaction was performed using the following conditions: initial denaturation at 94°C for 3 minutes followed by 30 cycles, denaturation at 94°C for 1 minute, annealing at 52°C for 1 minute, elongation at 74°C for 3 minutes, and final elongation at 72°C for 7 minutes (Salazar et al., 1999).

PCR products were purified and bidirectionally sequenced by the Macrogen Sequencing Service (Seoul, Korea). Sequences of each isolate were generated using the BioEdit version 7.2.5 software to produce the consensus sequence (Hall, 1999). Consensus sequences were compared with sequence data in GenBank using the National Center for Biotechnology Information (NCBI) Basic Local Alignment Search Tool (BLAST) network services. A sequence for each isolate was stored in the GenBank database. Multiple sequence alignments were performed with Clustal X version 2 (Larkin et al., 2007). DNAsp (DNA Sequence Polymorphism) 6.0 software programs were used for haploid analysis of the isolates (Rozas et al., 2017). A data set was created with the determined representative sequences of each haplotype group. The jModel test program was used to correctly make the model selection in the formation of phylogenetic trees (Posada, 2008). In order to reveal the identity of the isolates and the phylogenetic relationships between them, a tree was created with the Maximum likelihood (ML) algorithm in the MEGA 6 software program (Tamura et al., 2013). The software automatically generated the Maximum Likelihood (ML) tree and the reliability of the phylogeny was evaluated using 1000 bootstraps.

***In vitro* Symbiotic Seed Germination**

All obtained isolates were tested on a modified oat medium for their seed germination efficacy (Clements et al., 1986). 250 ± 50 (0,001 g) seeds were surface-sterilized in NaOCl (1.5%) for 10 minutes (Clements et al. 1986). Sterile seeds were sown on the surface of test tubes containing Modified Oat Medium (MOM) (0.2g/L of Ca(NO₃)₂, 0.2g/L of KH₂PO₄, 0.1g/L of MgSO₄7H₂O, 0.1g/L of KCl, 0.1g/L of Yeast Extract, 2g/L sucrose, 3.5g/L grounded oat and 10g/L of Agar) (Clements et al. 1986) and one of the fungal isolates was inoculated. Two independent experiments and three replicates were performed for each fungal isolate. Test tubes were then incubated at 25 ± 2 °C in a climate chamber with a 16/8 hour light/dark photoperiod and 33 PAR (photosynthetic active radiation). Three months (90 days) after incubation, the germination effect of each fungal isolate was evaluated numerically (Clements et al., 1986).

Germination rate was calculated by dividing the number of seeds in stages S1-S4 by the total number of seeds (Clements et al., 1986). Germination rates (%) = number of germinated seeds / total number of seeds X 100.

Statistical Analysis

Data analyses were performed in SPSS software 27.0 (SPSS Inc., Chicago, USA). Following the ANOVA (Analysis of variance), Tukey's HSD (Honestly significant difference) test was used to analyze the statistically significant effects of fungal isolates on seeds' viability, *in vitro* germination and growth.

The level of statistical significance was set at $p < 0.05$. Germination and seedling development were evaluated three months after fungus inoculation. The rates of germination at the developmental stage for the control group (no inoculated fungus) and the seeds inoculated with fungal isolate were calculated by taking the averages of six repeated experiments and calculating the standard deviation.

RESULTS AND DISCUSSION

Fungal Isolation and Identification

Over the course of a year, 37 *Rhizoctonia*-like fungi were isolated from roots. Fungal isolations were made between September (2013) and August (2014). *Tulasnella* sp. isolates were obtained every month except February, two isolates of *Ceratobasidium* sp. were obtained in December (2013) and February (2014), and one isolate of *Rhizoctonia* sp. was obtained in September 2013 (Figure 1). Some researchers reported that they isolated fungi belonging to similar genera from *S. spiralis* plants except *Tulasnella*. (Tondello et al., 2012; Fujimori et al., 2018).

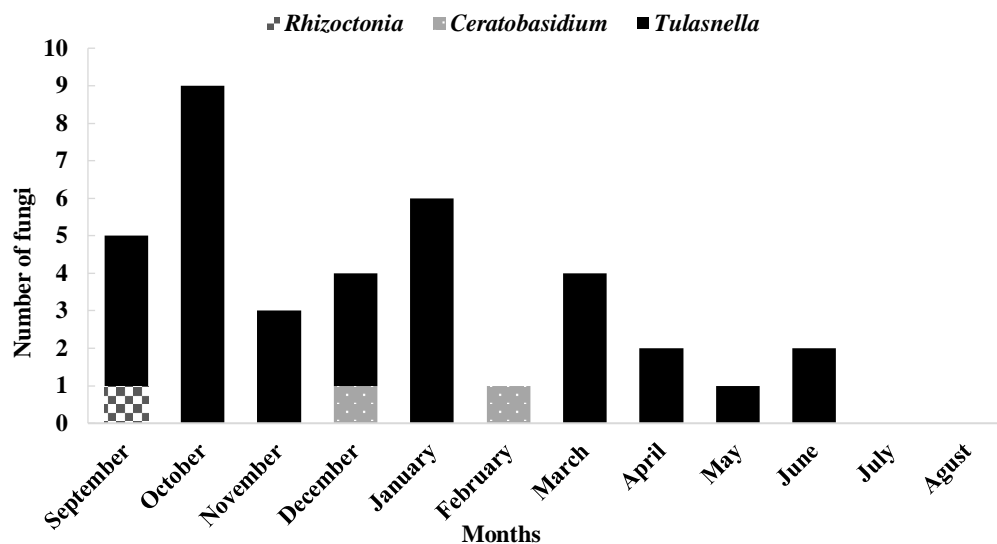


Figure 1. Monthly distribution of *Rhizoctonia*-like fungal isolates from *S. spiralis* (L.) Chevall roots

Morphological Identification of Fungal Isolates

Rhizoctonia-like isolates were initially divided into two groups (binucleate and multinucleate) according to the number of nuclei. Binucleate (BN) and multinucleate (MN) isolate groups were divided into two subgroups according to colony type and hyphal width.

For the BN group, VY 1, VY 3, VY 4, VY 6, VY 8, VY 9, VY 11, VY 12, VY 13, VY 14, VY 15, VY 16, VY 18, VY 19, VY 25, VY 26, VY 28, VY 30 and VY 32 isolates were divided into two subgroups. The mean hyphae diameter of (VY 13, VY 19) isolates found in the first subgroup was determined as 2 μm , and the colony color was yellowish white. While air hyphae were not observed, ellipsoidal rod-shaped monilioid cells were observed. Scleroid formation was not observed. The hyphae diameters of the second subgroup isolates were determined as 2.5 μm and no sclerotia, or air hyphae formation was observed. Monilioid cells were more spherical than cells in the first subgroup.

Among the MN isolates included in the second group, VY 2 was isolated in September 2020 and VY 5 in October 2020. The colony color of the VY 2 isolates in the PDA medium was grayish yellow and hyphal width was determined as 2.5 μm . Ellipsoidal and barrel-shaped monilioid cell formation and aerial hyphal development were observed. Irregularly shaped grayish-yellow sclerotia (4–9.5 μm)

formation was observed. The colony color of VY 5 found in the second subgroup changed from grayish orange to brownish over time and no formation of air hyphae was observed. The width of the hyphae was determined as 4.5 μm . Monilioid cells were ellipsoidal and barrel-shaped. Elliptical irregularly shaped dark brown sclerotia (0.87–5.2 μm) was observed in a month-old PDA medium. It was determined that the VY 5 isolate was the fastest-growing isolate (within 3 days), and the other isolates reached the level that covered the entire petri dish in 10 days (Figure 2).

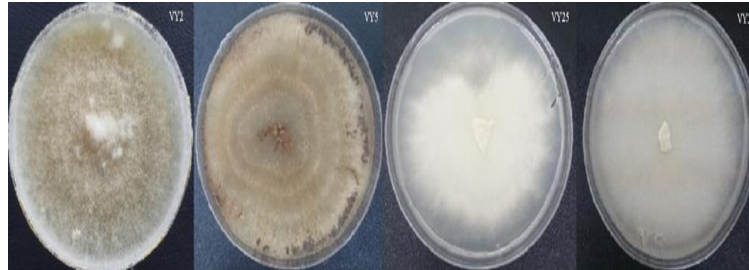


Figure 2. Colony appearance of *Rhizoctonia*-like fungal isolates isolated from *S. spiralis* (L.) Chevall roots

Molecular Identification of Fungal Isolates

The ITS consensus sequences of all isolates (excluding missing and messy regions) were identified into 21 haplotype groups based on DNA sequence similarities using the DNAsp program. Representative sequences of each haplotype group were identified in the GenBank database with 81-100% similarity to their closest relatives (Table 1). According to the match result in the database (NCBI), VY 1, VY 3, VY 6, VY 8, VY 9, VY 11, VY 12, VY 14, VY 15, VY 16, VY 17 VY 18, VY 25, VY 30, VY 32) isolates was defined as *Tulasnella* (anamorph: *Epulorhiza*) VY 5, VY 13 ve VY 19 isolates were defined as *Ceratobasidium* (anamorph: *Ceratorhiza*) genus of VY 5, VY 13 and VY 19 isolates. VY 2 (98%) *Rhizoctonia fusispora* (synonym: *Thanatephorus fusisporus*) matched with VY 4 *Tulasnella calospora* (anamorph: *Epulorhiza repens*) and with VY 25 *Tulasnella deliquescens* (synonym: *Tulasnella calospora*). On the other hand, the VY 26 isolate showed 81% similarity with the uncultured fungus isolated from *Liparis loeselii* habitat soil in the database and did not match at the taxon level (Ding et al., 2014). It has been determined that the fungus that is frequently seen in the roots belongs to *Tulasnella* genus (Table 1).

Table 1. Details of the data set of ITS sequences analyzed in this study

Isolate no	Month of isolation	Access number of GenBank	Base number (bp)	Identification	Host	Identity (%)	Closest match (Access no)	References
VY1	October	MT775595	544	<i>Tulasnella</i>	<i>Serapias vomeracea</i>	97	JF926502	(Girlanda et al.,2011)
VY2	October	MT775823	678	<i>Rhizoctonia fusispora</i>	specimen_voucher="KC833	98	HQ441575	(Roberts, 1999)
VY3	October	MT775834	459	<i>Tulasnella</i>	<i>Serapias vomeracea</i>	99	JF926503	(Girlanda et al.,2011)
VY4	September	MT775836	628	<i>Tulasnella calospora</i>	<i>Bletia punctata</i>	99	MG008683	GenBank
VY5	September	MT775837	627	<i>Ceratobasidiaceae</i> sp.	<i>Anacamptis pyramidalis</i>	97	MK951653	GenBank
VY6	October	MT790748	647	<i>Tulasnella</i> sp.	<i>Anacamptis morio</i>	88	KJ789933	(Ercole et al.,2015)
VY8	October	MT776392	444	<i>Tulasnella</i> sp.	<i>Anacamptis palustris</i>	100	MG762605	(Mutlu & Kömpe, 2020)
VY9	October	MT776848	822	<i>Epulorhiza</i> sp	<i>Cymbidium goeringii</i>	98	FJ613228	GenBank
VY11	November	MT776556	640	<i>Tulasnella</i> sp	<i>Anacamptis laxiflora</i>	100	MG762604	(Mutlu & Kömpe, 2020)
VY12	December	MT776562	547	<i>Epulorhiza</i> sp.	<i>Cymbidium goeringii</i>	100	FJ594926	GenBank
VY13	December	MT776667	649	<i>Ceratobasidium</i> sp.	<i>Anacamptis coriophora</i>	100	MG762693	(Mutlu & Kömpe, 2020)
VY14	May	MT785875	620	<i>Epulorhiza</i> sp.	<i>Cymbidium goeringii</i>	85	FJ613252	GenBank

Mycorrhizal diversity in *Spiranthes spiralis* (L.) Chevall

VY15	March	MT785874	550	<i>Tulasnella</i> sp.	<i>Liparis japonica</i>	92	KF537647	(Ding et al.,2014)
VY16	January	MT776722	544	<i>Epulorhiza</i> sp	<i>Geodorum densiflorum</i>	96	KJ765990	GenBank
VY17	February	MT779803	753	<i>Epulorhiza</i> sp.	<i>Cymbidium goeringii</i>	83	FJ613212	Submission
VY18	January	MT776901	528	<i>Epulorhiza</i> sp.	<i>Cymbidium faberi</i>	98	FJ613264	GenBank
VY19	January	MT776903	661	<i>Ceratobasidium</i> sp.	<i>Orchis simia</i>	100	MG762694	(Mutlu & Kömpe, 2020)
VY25	April	MT785876	567	<i>Tulasnella deliquescens</i>	<i>Spiranthes sinensis</i>	86	LC175329	(Fujimori et al. (2018)
VY26	April	MT790743	449	Uncultured fungus	Dune slack soil	81	MK737482	GenBank
VY30	June	MT778068	581	Uncultured Tulasnellaceae	<i>Dactylorhiza</i> sp	99	JX024734	(Herrera et al. (2017)
VY32	December	MT778803	509	<i>Tulasnella</i> sp.	<i>Anacamptis papilionacea</i>	98	MG762601	(Mutlu & Kömpe,2020)

According to the phylogenetic analysis results, the isolates were divided into two genera (*Tulasnella* and *Ceratobasidium*) in the Maximum Likelihood (ML) tree (Fig. 2). *Tulasnella* was represented by clade A-B-C-D-E-F-G. In the A clade, VY 1, VY 3, VY 6 and VY 11 isolates showed a low similarity (52%) to *Tulasnella bifrons* (AY373290.1). In clade B, the VY 4 isolate showed a high identity (BS =100), with the species *Tulasnella calospora* (MG008683).

In the C clade, VY 9 isolate (FJ613264.1) was associated with *Epulorhiza* sp. with 52% of similarity. In the D clade, VY 8 isolate was associated with *Tulasnella deliquescens* (syn. *T. calospora*) species (BS=72). In the E clade, VY 12, VY 18, VY 14, VY 25, VY 17, VY 26 isolates were clustered with uncultured fungi (MK737402.1) isolate (Figure 2). In the F clade VY 30 isolate and VY 15, VY 16, and VY 32 isolates in the G clade were associated and extremely related to the *Tulasnella* genus. *Ceratobasidium* genus was strongly supported (BS = 100) and represented by the H-J-K-L clades; in the H clade, the VY 2 isolate showed a high similarity with *Thanatephorus fusisporus* (HQ441575.1) (BS=98). In the J clade, VY 19 *Ceratobasidium* (MG762694.1) showed a high identity supporting it to belong to the OS 1(*Orchis simia*) isolate (BS =99). In the K clade, VY 5 was clustered with *R.solani* isolates and in the L clade VY 13 isolate was found to be closely related to the *Rhizoctonia fraxini* (MH4855687.1) (BS =78) (Figure 3).

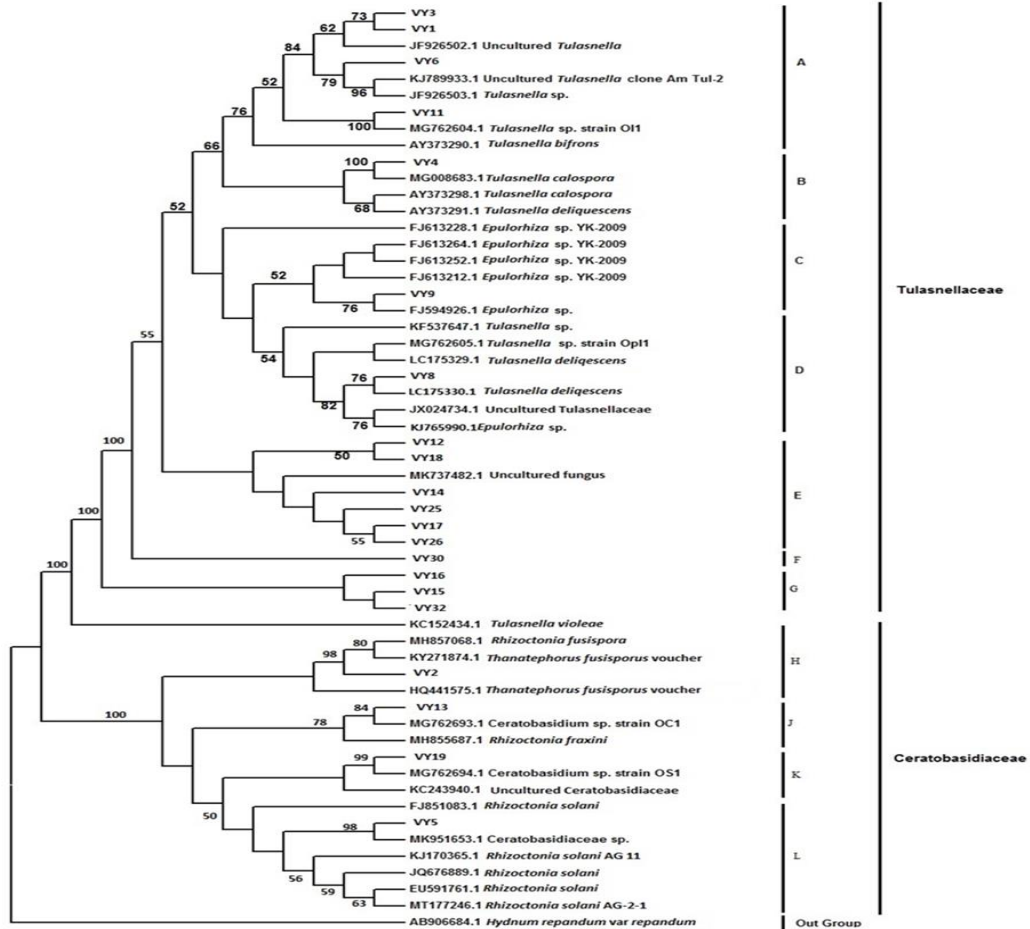


Figure 3. rDNA ITS phylogeny of *Tulasnella*, *Ceratobasidium*, *Rhizoctonia* and their associated mycorrhizal fungi. The tree was rooted with sequences of the fungal species *Hydnum repandum* var. *repandum*. Sequences downloaded from GenBank are indicated by accession numbers. In the tree, bootstrap values greater than 50% from ML analysis

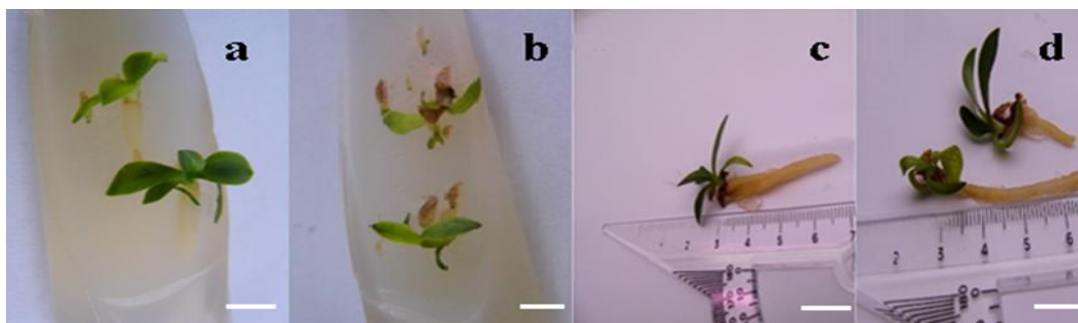
Seed Germination

Symbiotic germination was performed on representative isolates of 21 haplotype groups according to their DNA sequence similarities. After two months of incubation, their total germination status was evaluated. The effects of fungi on germination were significantly different compared to the control. There was a significant difference between the groups in terms of germination rate, $F(20.42) = 9.69$, $p = 0.000$). When fungal isolates were compared, it was determined that the VY 25 isolate was very effective on both germination and development compared to other isolates, and the effect on germination was statistically significant. (Table 2).

Symbiotic germination was performed on representative isolates of the haplotype group (Stewart & Kane, 2007). After two months of incubation, their total germination status was evaluated. The effects of the fungi on germination were significantly different compared to the control. There was a significant difference in germination rate between the groups, $F(20.42) = 9.69$, $p = 0.000$). When the fungal isolates were compared, it was determined that isolate VY 25 was very effective in both germination and growth compared to the other isolates and its effect on germination was statistically significant (Table 2). VY 4 (October), VY 18 (January) and VY 25 (April) isolates showed germination rates of 50.07%, 50.31%, 73.77%, respectively and supported seedling development (Figure 4). VY 25 isolates supported development until the first photosynthetic leaf, while the remaining isolates supported development until the leaf primordium (Figure 4).

Table 2. *In vitro* symbiotic germination of seeds with *Tulasnella*, *Ceratobasidium* and *Rhizoctonia* isolates. \pm : Standard deviation, n=6

Fungus isolate	Germination (%)
C	0.00 \pm 0.00d
VY1	40.86 \pm 11.39bc
VY2	46.79 \pm 8.64bc
VY3	43.84 \pm 13.54bc
VY4	50.07 \pm 14.89ab
VY5	24.71 \pm 2.10c
VY6	26.27 \pm 6.33bc
VY8	24.55 \pm 5.30c
VY9	48.59 \pm 8.13bc
VY11	32.42 \pm 0.77bc
VY12	32.16 \pm 7.6bc
VY13	42.77 \pm 3.15bc
VY14	36.92 \pm 7.23bc
VY15	31.54 \pm 6.44bc
VY16	39.55 \pm 2.01bc
VY18	50.31 \pm 9.12ab
VY19	33.60 \pm 9.07bc
VY25	73.77 \pm 11.25a
VY26	39.49 \pm 4.15bc
VY30	34.99 \pm 3.02bc
VY32	37.44 \pm 6.04bc

**Figure 4.** *In vitro* symbiotic seed germination. From Seed to seedlings of. (a); developmental stages (VY25) (b); developmental stages (VY4). (c); Seedling with developed leaves and roots (VY4), (d); Seedling with developed leaves and roots (VY25), Scale bars: 10 mm (a), 10 mm (b), 4 cm (c), 4 cm (d)

It has been generally accepted that fully photosynthetic orchids that grow in a sunny meadow are not mycorrhiza specific because the form genus *Rhizoctonia* has been widely isolated from the roots of these plants (Warjup, 1971; Warjup, 1981; Rasmussen, 2002; MacCormick et al., 2004; Attri L.K. 2022).

Orchid mycorrhizal symbionts play an essential role in the restoration and cultivation of orchids (Oja et al., 2020). For the restoration and cultivation of threatened and endangered orchid species in their natural habitats, their seeds must encounter suitable mycorrhizal fungi and germinate symbiotically (Stewart & Kane, 2006; Aggarwal & Zettler 2010; Sathiyadash et al., 2014; Decruse et al., 2018).

It was stated that most green orchids are associated with polyphyletic *Rhizoctonia* group (Serendipitaceae (Sebacinales), Tulasnellaceae and Ceratobasidiaceae) fungi. (Batty et al., 2006; Valaderes et al., 2011; Zhang et al., 2020). It has been reported in the studies that seasonal change may be effective in the mycorrhizal fungus diversity of orchids (Jumpponen & Jones, 2001; Kohout et al., 2013). Tondello et al. (2012) have reported that it is associated with fungi of the genus *Tulasnella* and *Ceratobasidium* - seasonally different mycorrhizal associations from the roots of *A. morio* (Ercole et al.,

2015). Our study aimed to reveal the variety of fungi participating in mycorrhizal association with the roots throughout the year and the effects of these fungi on seed germination. Our isolations showed that *Rhizoctonia* group isolates were inhabitants of roots throughout the year. It was determined that three genera (*Rhizoctonia*, *Ceratobasidium*, *Tulasnella*) occupied the roots in September-October-November, two genera (*Ceratobasidium* and *Tulasnella*) in December-January-February, and only one genus (*Tulasnella*) hosted the roots in March-April-May and June. In July and August, the above-ground parts were completely dry and no host was found on the roots. Our results revealed that was invaded by more than one fungal group during its development. Sazak & Özdener (2006) isolated *Rhizoctonia* fungi, Tondello (2012) isolated *Ceratobasidium* and *Rhizoctonia* fungi from roots. The results of our study are consistent with these results. Previous studies reported that *Tulasnella* genus is predominantly found in the majority of orchid roots (Jacquemyn et al., 2010; Jacquemyn et al. 2011; Lievens et al., 2010).

It was reported that tulasnelloid (*Tulasnella*) and sebacinoid (Sebacinales) fungi were isolated from *S. spiralis* roots, as well as ceratobasidioid (*Ceratobasidium*) fungi (Caleova et al., 2021). In our study, 91% of the genus *Tulasnella* was isolated from plant roots throughout the year. This result supports the idea that the primary mycorrhizal symbiont of *S. spiralis* is *Tulasnella* as in the study of Ling-Ling et al., (2019).

VY 4 (October) isolates were identified as *Tulasnella calospora*. In our study, *T. fusisporus* (VY 2) strain was isolated from the roots of for the first time in Türkiye. At the same time, VY 11, VY 13 and VY 19 isolates isolated from *Anacamptis sp.* showed 100% homology with the ITS sequence of the isolates isolated from the roots (Kömpe et al., 2020).

It was reported that various fungi can participate in the mycorrhizal association throughout the annual life cycle of the plant and that a fungus obtained during isolation from the roots, primarily during flowering, does not support the germination of the same orchid seeds (Girland et al., 2011).

Some mycorrhizal fungal species interact with the plant only during seed germination, but others continue to interact in the adult stage (Peterson et al., 2004; Zettler et al., 2011). In our study, VY 4 and VY 5 isolates promoted seed germination at the protocorm stage but VY 4 (October) stimulated seedling growth up to stage 4, while VY 5 (October) did not. The best seedling growth was stimulated by VY 25 isolated in April. This result is consistent with the result reported by Girland et al. 2011. In addition, our study showed that the choice of mycorrhizal partner during development is random, which is accordant with the study of Rasmussen (2002).

CONCLUSION

Four isolates belonging to the genus *Tulasnella* (VY 4, VY 18, VY 25) were observed to promote germination and seedling growth (at different rates). According to these results, *Tulasnella* was the most suitable fungus for seed germination among the fungi isolated from roots. Moreover, adult plant roots continue to interact with more than one mycorrhizal fungi to obtain nutrients and adapt to their habitat. However, a comprehensive molecular characterization of the *Tulasnella* fungi associated with could help restore and cultivate the threatened orchid in its natural habitat.

ACKNOWLEDGEMENTS

Supported by the Scientific and Technical Research Council of Turkey (TÜBİTAK) (Project No 113Z849).

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

İbrahim ÖZKOÇ designed the research plans, read them and made important suggestions, Vildan AKIN MUTLU carried out the experiments and wrote the article.

REFERENCES

- Afridi, M.S.; Ali, S.; Salam, A.; César Terra, W.; Hafeez, A.; Sumaira; Ali, B.; S. AlTami, M.; Ameen, F.; Ercisli, S.; et al. (2022). Plant Microbiome Engineering: Hopes or Hypes. *Biology*, 11, 1782. <https://doi.org/10.3390/biology11121782>
- Aggarwal, S., Zettler, L.W. (2010.) Reintroduction of an endangered terrestrial orchid, *Dactylorhiza hatagirea* (D.Don) Soo, assisted by symbiotic seed germination: First report from the Indian subcontinent. *Nat. Sci.*, 8: 139-45
- Attri L.K. (2022). A study on mycorrhizal associations in an economically important orchid, *Phytology*, 2,4, 38-43
- Bandoni, R.J. (1979). Safranin O as a rapid nuclear stain for fungi", *Mycologia*, 7: 873-874.
- Batty, A.L., Brundrett, M.C., Dixon, K.W., Sivasithamparam, K. (2006). *In situ* symbiotic seed germination and propagation of terrestrial orchid seedlings for establishment at field sites *Australian Journal of Botany*, 54: 375-381
- Calevo, J., Voyron, S., Ercole, E., Girlanda, M. (2020). Is the Distribution of Two Rare Orchid Sister Species Limited by Their Main Mycobiont? *Diversity*. 12(7), 262
- Carling, D. E., Leiner, R.H., Keblor K.M. (1987). Characterization of a new anastomosis group (AG-9) of *Rhizoctonia solani*. *Phytopathology* 77: 1609-1612.
- Chase, M.W., Cameron, K.M., Freudenstein, J.V., Pridgeon, A.M., Salazar, G., Van den Berg, C., Schuiteman, A. (2015). An updated classification of Orchidaceae. *Botanical Journal of the Linnean Society*, in press.
- Clements, M.A., Muir, H., Cribb, P.J. (1986). A Preliminary Report on the Symbiotic Germination of European Terrestrial Orchids. *Kew Bulletin* 41 (2): 437-445.
- Davis, P.H. (1967). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands : Volume 2*, Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Dearnaley, J.D.W., Martos, F., Selosse, M.A. (2012). Orchid mycorrhizas: molecular ecology, physiology, evolution, and conservation aspects. In: Hock, B., (ed), *Fungal Associations, The Mycota* (ed Karl Esser): vol 9: 207-230. Springer, Berlin, Heidelberg,
- Decruse, S.W., Neethu, R.S., Pradeep, N.S. (2018). Seed germination and seedling growth promoted by a Ceratobasidiaceae clone in *Vanda thwaitesii* Hook. f., an endangered orchid species endemic to SouthWestern Ghats, India, and Sri Lanka. *South African Journal of Botany* 116: 222-229
- Ding, R., Chen, X.H., Zhang, L.J., Yu, X.D., Qu, B., Duan, R., Xu, Y.F. (2014). Identity and Specificity of *Rhizoctonia*-Like Fungi from Different Populations of *Liparis japonica* (Orchidaceae) in Northeast China. *Plos One* 9, e105573.
- Dighton, J. (2009). Mycorrhizae in *Encyclopedia of microbiology*. Amsterdam: Elsevier Inc, 153–162. doi: 10.1016/B978-012373944-5.00327-8
- Ercole, E., Adamo, M., Rodda, M., Gebaur, G., Girlanda, M., Perotto, S. (2015). Temporal variation in mycorrhizal diversity and carbon and nitrogen stable isotope abundance in the wintergreen meadow orchid *Anacamptis morio*. *New Phytologist*. 205:1308-1319.
- Fay, M.F., Chase, M.W. (2009). Orchid biology: from Linnaeus via Darwin to the 21st century. *Annals of Botany* 104:359–364.

- Fujimori, S., Abe, J.P., Okane, I., Yamaoka, Y. (2018). Three new species in the genus *Tulasnella* isolated from orchid mycorrhiza of *Spiranthes sinensis* var. *amoena* (Orchidaceae) Mycoscience, 60 (2018), pp. 71-81
- Gale, S W., Fischer, G.A., Cribb, P.J., Fay, M.F. (2018). Orchid conservation: bridging the gap between science and practice. Bot. J. Linn. Soc. 186, 425–434. doi: 10.1093/botlinnean/boy003
- Girlanda, M., Segreto, R., Cafasso, D., Liebel, H.T., Rodda, M., Ercole, E., Cozzolino, S., Gebauer, G., Perotto, S. (2011). Photosynthetic Mediterranean meadow orchids feature partial mycoheterotrophy and specific mycorrhizal associations. American Journal of Botany 98: 1148–1163.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M.T. (edlr.) (2012). List of Plants of Turkey (Vascular Plants), Nezahat Gökyiğit Botanical Garden, and Flora Research Association Publication.
- Hall, T.A., (1999). BioEdit: A user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/ NT Nucleic Acids Symposium Series, 41: 95–98.
- Herrera, H., Valadares, R., Contreras, D., Bashan, Y., Arriagada, C. (2017). Mycorrhizal compatibility and symbiotic seed germination of orchids from the Coastal Range and Andes in south-central Chile. Mycorrhiza 27:175–188. <https://doi.org/10.1007/s00572-016-0733-0>
- Jacquemyn, H., Honnay, O., Cammue, B.P.A., Brys, R., Lievens, B. (2010). The low specificity and nested subset structure characterize mycorrhizal associations in five closely related species of the genus *Orchis*. Molecular Ecology 19: 4086–4095. <https://doi.org/10.1111/j.1365-294X.2010.04785.x>
- Jacquemyn, H., Merckx, V., Brys, R., Tyteca, D., Cammue, B.P.A., Honnay, O., Lievens, B. (2011). Analysis of network architecture reveals phylogenetic constraints on mycorrhizal specificity in the genus *Orchis* (Orchidaceae). New Phytologist 192: 518–528. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2011.03796.x>
- Jacquemyn, H., Deja, A, De Hert, K., Cachapa, Bailarote, B., Lievens, B. (2012). Variation in mycorrhizal associations with tulasnelloid fungi among populations of five *Dactylorhiza* species, Plos One 7(8): e42212. doi:10.1371/journal.pone.0042212.
- Jumpponen A. (2001). Dark septate endophytes are they mycorrhizal? Mycorrhiza 11: 207e211
- Kohout, P., Těšitelová, T., Roy, M., Vohník, M., Jersáková, J. (2013). A diverse fungal community associated with *Pseudorchis albida* (Orchidaceae) roots. Fungal Ecology 6: 50-64.
- Kömpe, Y.O., Mutlu, V.A., Ozkoc, I. (2020). The viability of *Anacamptis laxiflora* (Orchidaceae) seeds and the symbiotic germination. Plant Biosystems- An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology 154(6):800-805 <https://doi.org/10.1080/11263504.2019.1701118>
- Kömpe, Y.O., Mutlu V.A. (2021). *Ex vitro* symbiotic germination of the seeds of *Anacamptis coriophora* (L.) R.M. Bateman, Pritgeon & M.W. Chase and *Orchis anatolica* Boiss. Biologia Futura 72: 509–516 <https://doi.org/10.1007/s42977-021-00100-5>
- Larkin, M.A., Blackshields, G., Brown, N.P., Chenna, R., McGettigan, P.A., McWilliam, H., Valentin, F., Wallace, I.M., Wilm, A., Lopez, R., Thompson, J.D., Gibson, T.J., Higgins, D.G. (2007). Clustal W and Clustal X version 2.0. Bioinformatics 23:2947–2948
- Lievens, B., van Kerckhove, S., Juste, A., Cammue, B.P.A., Honnay, O., Jacquemyn, H. (2010). From extensive clone libraries to comprehensive DNA arrays for the efficient and simultaneous detection and identification of orchid mycorrhizal fungi. Journal of Microbial Methods 80:76–85.
- Ling-Ling, X.U., Yan, Z., Jing, X.U. (2019). Tulasnellaceae associated with orchids: taxonomy, diversity, specificity and plasticity, Mycosystema, 38,3, 291-312

- McCormick, M.K., Whigham, D.F., O'Neill, J. (2004). Mycorrhizal diversity in photosynthetic terrestrial orchids, *New Phytologist* 163, 425–438.
- Mutlu, V.A., Kömpe, Y.O. (2020). Mycorrhizal Fungi Of Some *Orchis* Species of Turkey. *Pakistan Journal of Botany* 52(2), 687-695.
- Oja, J., Kohout, P., Tederson, L., Kull, T. (2020). Temporal patterns of orchid mycorrhizal fungi in meadows and forests as revealed by 454 pyrosequencing
- Pascual, C.B., Toda, T., Raymondo, A.D., Hyakumachi, M. (2001). Characterization by conventional techniques and PCR of *Rhizoctonia solani* isolates causing banded leaf sheath blight in maize. *Plant Pathology* 49, 108-118.
- Peterson, R.L., Massicotte, H.B., Melville, L.H. (2004). *Mycorrhizas: Anatomy and Cell Biology*. Ottawa, Canada: National Research Council Research Press.
- Posada, D. (2008). jModeltest: phylogenetic model averaging. *Mol Biol Evol* 25:1253–1256.
- Rankou, H., (2011) *Spiranthes spiralis* (Europe assessment). The IUCN Red List of Threatened Species 2011: e.T176035A7180363. Accessed 27 December 2023.
- Rasmussen, H.N., Rasmussen, F.N. (2009). Orchid mycorrhiza: implications of a mycophagous life style *Oikos*, 118, 334-335.
- Rasmussen, H.N., Whigham, D. F. (2002). Phenology of roots and mycorrhiza in orchid species differing in phototrophic strategy, *New Phytologist*, 154: 797-807.
- Rasmussen, H.N. (2002). Recent developments in the study of orchid mycorrhiza, *Plant and Soil*. 244: 149 – 163.
- Roberts P., (1999). *Rhizoctonia*-forming fungi. A taxonomic guide. The Herbarium, Royal Botanic Gardens, Kew.
- Rozas, J., Ferrer-Mata, A., Sánchez-DelBarrio, J. C., Guirao-Rico, S., Librado, P., Ramos-Onsins, S. E., Sánchez-Gracia, A. (2017). DnaSP 6: DNA Sequence Polymorphism Analysis of Large Data Sets. *Molecular Biology and Evolution* 34: 3299–3302.
- Sathiyadash, K., Muthukumar, T., Murugan, S. B, Sathishkumar, R., Pandey, R. R. (2014). *In vitro* symbiotic seed germination of South Indian endemic orchid *Coelogyne nervosa*. *Mycoscience*. 55: 183-89
- Salazar, O., Schneide, J.H.M., Julian, M.C., Keije, J., Rubio, V. (1999). Phylogenetic subgrouping of *Rhizoctonia solani* AG2 isolates based on ribosomal ITS sequences. *Mycologia* 91 (3), 459-467
- Sazak, A., Ozdener, Y. (2006). Symbiotic and asymbiotic germination of endangered *Spiranthes spiralis* (L.) Chevall. and *Dactylorhiza osmanica* (Kl.) Soó var. *osmanica* (Endemic). *Pakistan Journal of Biological Sciences* 9 12: 2222-2228.
- Shao, S.C., Burgess, K.S., Cruse Sanders, J. M., Liu, Q., Fan, X. L., Gao, J. (2017). Using *in situ* symbiotic seed germination to restore over-collected medicinal orchids in southwest China. *Front. Plant Sci*. 8:888. 10.3389/fpls.2017.00888
- Sneh, B., Burpee, L., Ogoshi, A. (1991). Identification of *Rhizoctonia* species, St. Paul, Minnesota, APS PRESS, The American Phytopathological Society. Pages 133.
- Stewart, S., Kane, M. (2006). Symbiotic seed germination of *Habenaria macroceratitis* (Orchidaceae), a rare Florida terrestrial orchid plant *Cell Tissue and Organ Culture*, 86:159-167.
- Smith, S.E., Read D. (2008). The mycorrhizas of green orchids. In SES Read, ed, *Mycorrhizal Symbiosis*, Ed 3. Academic Press, London, pp 419– 457.
- Swarts, N.D., Dixon, K.W. (2009). Terrestrial orchid conservation in the age of extinction. *Ann Bot* 104(3): 543–556. <https://doi.org/10.1093/aob/mcp025>

- Swarts, N., Dixon, K.W. (2017). Conservation Methods for Terrestrial Orchids. University of Tasmania. Book. <https://hdl.handle.net/102.100.100/539343>
- Tamura, K., Stecher, G., Peterson, D., Filipski, A., Kumar, S. (2013). MEGA6: Molecular Evolutionary Genetics Analysis Version 6.0, *Molecular Biology and Evolution*, 30, 2725-2729.
- Tondello, A., Vendramin, E., Villani, M., Baldan, B., Squartini, A. (2012). Fungi associated with the southern Eurasian orchid *Spiranthes spiralis* (L.) Chevall, *Fungal Biology*. 116: 543-549.
- Valadares, R., Pereira, M., Otero J., Cardoso E. (2011). Narrow fungal mycorrhizal diversity in a population of the orchid *Coppensia doniana*. *Biotropica* 44:114–122. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7429.2011.00769.x>
- Warcup, J.H. (1971). Specificity of mycorrhizal association in some Australian terrestrial orchids, *New Phytologist*, 70: 41 – 46.
- Warcup, J.H. (1981). The mycorrhizal relationships of Australian orchids, *New Phytologist*, 87, 371 – 381.
- Willis, K.J. (2017). State of the World's plants Report 2017. Royal Botanic Gardens, Kew.
- White, T.J. B., Bruns, T., Lee, S., Taylor, J. (1990). Amplification and Direct Sequencing of Fungal Ribosomal RNA Genes for Phylogenetics. – In: Inis M. A., Gelfand, D. H., Sninsky, J. J., White, T. J. (ed.) *PCR Protocols: A Guide to Methods and Applications*. Academic Press, San Diego.
- Zhang, Y., Li, Y.Y., Chen, X.M., Guo, S.X., Lee, Y.I. (2020). Effect of different mycobionts on symbiotic germination and seedling growth of *Dendrobium officinale*, an important medicinal orchid *Botanical Studies.*, 61, 2
- Zettler, L.W., Corey, L.L., Richardson, L.W., Ross, A.Y., Moller-Jacobs, L. (2011). Protocorms of an epiphytic orchid (*Epidendrum phistomum* A. Richard) recovered *in situ*, and subsequent identification of associated mycorrhizal fungi using molecular markers. *Eur. J. Environ. Sci.*, 1:108.114.

Atf İçin: Irtegun Kandemir, S., Jahan, I. ve Teke, F. (2024). Kitre Sakızının Farklı Kanser Hücreleri Üzerine Proliferatif Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 66-74.

To Cite: Irtegun Kandemir, S., Jahan, I. & Teke, F. (2024). Proliferative Effect of Gum Tragacanth on Different Cancer Cells. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 66-74.

Kitre Sakızının Farklı Kanser Hücreleri Üzerine Proliferatif Etkisi

Sevgi IRTEGÜN KANDEMİR^{1,2*}, Israt JAHAN³, Fatma TEKE⁴

Öne Çıkanlar:

- Kitre sakızı
- Kanser hücresi
- Proliferasyon

Anahtar Kelimeler:

- Kitre sakızı
- Kanser hücresi
- Sitotoksikite
- MTT test
- Proliferasyon

ÖZET:

Kitre sakızı (GT) *Astragalus* cinsinin Asyatik türlerinin dallarından ve gövdelerinden boşaltılan doğal bitki eksüdasıdır. Heterojen bir polisakarit olan GT büyük biyouyumluluk, termal kararlılık, biyolojik olarak parçalanabilirlik, hidrofiliklik ve antioksidan aktivite gibi ayırt edici fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle çeşitli biyomedikal alanlarda ve geleneksel olarak etnotipta kullanılmaktadır. Bu çalışmada, GT'nin çeşitli kanser hücre dizileri üzerinde sitotoksik etkilerinin olup olmadığını araştırmayı amaçladık. Bu amaçla insan kolorektal adenokarsinomu (CACO-2), glioblastoma multiforma tümörü (T98G), yumurtalık sarkomu (SKOV-3) ve meme kanseri (MCF-7) hücreleri gibi dört farklı kanser hücre dizisi kullanıldı. GT, solvent olarak hem %5 DMSO hem de dH₂O kullanılarak 200 µg/mL, 100 µg/mL, 50 µg/mL, 25 µg/mL ve 12.5 µg/mL konsantrasyonunda hazırlandı. *In vitro* sitotoksikite çalışması için MTT (3-(4, 5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür) kolorimetrik deney kullanıldı. Hücre canlılığı yüzdeleri tüm uygulamalar için %80'in üzerinde olduğundan, GT'nin bu kanser hücreleri üzerinde sitotoksik etkisi olmadığı bulundu. Ancak, belirli konsantrasyonlarda GT'nin doza bağlı olarak dikkate değer hücre proliferasyonu etkinliği, MCF-7 dışındaki tüm kanser hücrelerinde gözlemlendi. Sonuç olarak, bu çalışma GT'nin kanser hücrelerinin proliferasyonunu artırıcı etkisinden dolayı kanser hastalarının GT veya GT içeren ürünlerin kullanımı açısından dikkatli olunması gerektiğini önermektedir.

Proliferative Effect of Gum Tragacanth on Different Cancer Cells

ABSTRACT:

Gum tragacanth (GT) is a natural plant exudate discharged from the twigs and stems of Asiatic species of the *Astragalus* genus. GT is a heterogeneous polysaccharide which has been utilized in various biomedical fields and traditionally in ethnomedicine because of its distinctive physicochemical and biological properties, such as great biocompatibility, thermal stability, biodegradability, hydrophilicity and antioxidant activity. The aim of this study was to examine whether GT has cytotoxic effects on various cancer cell lines. For this aim, four cancer cell lines i.e., human colorectal adenocarcinoma (CACO-2), glioblastoma multiforme tumor (T98G), ovarian sarcoma (SKOV-3), and breast cancer (MCF-7) cells were used. GT was prepared at the concentration of 200 µg/mL, 100 µg/mL, 50 µg/mL, 25 µg/mL and 12.5 µg/mL, using both 5% DMSO and dH₂O as solvent. MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) colorimetric assay was used for *in vitro* cytotoxicity study. GT had no cytotoxic effect on these cancer cells since cell viability percentages were found to be above 80% for all the treatments. However, remarkable dose-dependent cell proliferation efficiency of GT at certain concentrations was observed on all cancer cells except MCF-7. In conclusion, this study suggests that cancer patients should be careful about the use of GT or products containing GT due to the increasing effect of GT on the proliferation of cancer cells.

Highlights:

- Gum tragacanth (GT)
- Cancer cell
- Cell proliferation

Keywords:

- Gum tragacanth (GT)
- Cancer cell
- Cytotoxicity
- MTT assay
- Cell proliferation

¹ Sevgi IRTEGÜN KANDEMİR ([Orcid ID: 0000-0001-6160-5626](https://orcid.org/0000-0001-6160-5626)), Dicle University, Faculty of Medicine, Department of Medical Biology, Diyarbakır, Türkiye, ² Dicle University, Cancer Research Center, Diyarbakır, Türkiye

³ Israt JAHAN ([Orcid ID: 0000-0003-4166-1617](https://orcid.org/0000-0003-4166-1617)), Mardin Artuklu University, Vocational School of Health Services, Department of Health Care Services, Mardin, Türkiye

⁴ Fatma TEKE ([Orcid ID: 0000-0001-7990-3509](https://orcid.org/0000-0001-7990-3509)), Dicle University, Faculty of Medicine, Department of Radiation Oncology, Diyarbakır, Türkiye

*Corresponding Author: Sevgi IRTEGÜN-KSANDEMİR, e-mail: irtegunsevgi@hotmail.com

Ethics Committee Approval: "Ethics Committee Approval" is not required since no survey, interview, focus group work (collecting samples from patients), observation, experiment on animals, interview techniques were taken place for this study.

INTRODUCTION

Natural gums are characterized as a special type of polysaccharides of natural origin, which are mainly exuded by shrubs, tubers, trees, and seeds, often by macro algae (brown and red seaweeds) or other microbial sources particularly due to any kind of mechanical injuries or pathological attacks, gums as sticky secretions are released by many shrubs and trees in order to give protection to a wound (Taghavizadeh Yazdi et al., 2021). Moreover, unfavorable conditions like drought also influence the secretion of gums, which is the result of oozing of saps after disruption of cell walls (Nussinovitch, 2009). Gum tragacanth (GT) as heterogeneous polysaccharide is most abundant plant exudates, attained from the twigs and stems of the *Astragalus* genus, which widely exists in the drought-prone (Taghavizadeh Yazdi et al., 2021) and rocky terrains of south west Asia, precisely in Türkiye, Pakistan, Syria, Iran, and also in Greece (Mohammadifar et al., 2006; Nejatian et al., 2020). It is an anionic polysaccharide gum, chemically rich in carbohydrate (83.81–86.52% w/w) preciously glucose, galactose, arabinose, fucose, xylose, galacturonic acid, and traces of rhamnose. It is also comprised of protein (0.31–3.82% w/w), moisture (8.79–12.94% w/w) and minerals (total ash, 1.8–3.2% w/w); however, its composition diverges because of the diversities at species level as well as geographical and agronomical variations (Balaghi et al., 2011).

Since GT as renewable sources is biocompatible and moderately inexpensive, it has been consumed industrially as thickener, stabilizer, emulsifier, gelling, and moisture-controlling agent in waste water management, textiles, agro-chemicals, food processing and packaging, cosmetic industries, pharmaceutical, along with health care sectors for wound healing and carriers of drug delivery (Saha & Bhattacharya, 2010; Maity & Saxena, 2016; Nazarzadeh Zare et al., 2019; Nejatian et al., 2020). Powdered GT has been broadly utilized historically in ethnomedicine for treating dysentery, toothache, stomachache, cough, fatigue and diabetic wounds (Mosaddegh et al., 2012). As herbal remedy moreover it has been applied in the form of mucilage or paste or lotion for healing topical burn and curing lip fissures and tightening bone fractures (Nazarzadeh Zare et al., 2019). GT has also taken an important place in Iranian traditional medicine, intensively utilized as a general tonic, laxative and analgesic agent for anthelmintic and jaundice therapy (Verbeken et al., 2003). Additionally, GT demonstrates antibacterial and antifungal activities after proper functionalization or modification. For instance, antibacterial activities against both Gram-negative and Gram-positive bacteria were observed by functionalized-GT hydrogels i.e., GT/poly (acrylic acid) and GT/poly (acrylamide) hydrogels, which were modified by quaternary ammonium salt (QACs) (Ranjbar-Mohammadi et al., 2016). Since GT shows diverse therapeutic potentials, it is also necessary to assess whether or not GT exhibits any anticancer activity so that its utility can be extended in the pharmaceutical industry. For this aim, this study was designed to screen anticancer activity of GT on four different human cancer cell lines, where *in vitro* MTT cell-proliferation assay was used for cytotoxicity study by assessing cell metabolic activity.

MATERIALS AND METHODS

Equipment and Chemicals

GT as powdered form was commercially purchased from Sigma-Aldrich. Human colorectal adenocarcinoma (CACO-2), glioblastoma multiforme tumor (T98G), ovarian sarcoma (SKOV-3), and breast cancer (MCF-7) cell lines were selected for this study, which were acquired from the American Type Culture Collection (ATCC). All the experimental steps of this study were conducted in the Cell Culture Laboratory of Dicle University Scientific Research Centre.

***In vitro* cytotoxicity of GT**

For *in vitro* MTT assay, both CACO-2 and SKOV-3 cells were cultured with the Roswell Park Memorial Institute (RPMI) 1640 medium (Sigma-Aldrich) whereas T98G and MCF-7 cells were cultured with Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) (Sigma-Aldrich). The flasks with cells in medium were incubated at optimized growth conditions i.e., 37°C, with 5% CO₂, 95% humidity. Using a hemocytometer, cells were counted after they had reached their 80% confluency, and later on, 90 µL suitable medium comprising 7 x 10³ cells of MCF-7 and 1 x 10⁴ cells of CACO-2, SKOV-3 and T98G were seeded into each well of 96-well plates and incubated overnight at optimized growth conditions (Kandemir & Ipek, 2023; Atalar et al., 2023).

GT powder was meticulously suspended in two different solvents: 5% DMSO (Dimethyl sulfoxide) and ultra-purified water (dH₂O). This process was employed to generate distinct concentrations of GT (200 µg/mL, 100 µg/mL, 50 µg/mL, 25 µg/mL, and 12.5 µg/mL) for the various treatments. Following the designated incubation period, 10 µL of each GT concentration was introduced into each well and incubated for an additional 24 hours. Similarly, both 5% DMSO (Dimethyl sulfoxide) and dH₂O were employed as control groups for each respective cell line in the same manner. Four replicates were designed for each treatment. After finishing the incubation period with treatments, each well of the plates was added with 10 µL of MTT (5 µg/mL) reagent, which was incubated for 3 hours (Çınar & Nazıroğlu, 2023). Afterwards, the medium was aspirated gently, and 100 µL of DMSO was added per well and incubated at low-pitched shaking for 15 min using orbital shaker. Afterwards, the absorbance was measured at 540 nm wavelength using microplate reader (Multi ScanGo, Thermo) (Buranaamnuay, 2021). Absorbance values were used for calculating percentage of cell viability using the following formula:

$$\% \text{ viability} = \frac{\text{Absorbance of treated cells}}{\text{Absorbance of untreated/control cells}} \times 100 \quad (1)$$

Statistical analysis

All replicated data were used for analysis of graphical representation by means of the t-test using GraphPad Prism 7 software. P < 0.05 was regarded as significant differences.

RESULTS AND DISCUSSION

Results

Cellular metabolic activity was observed and measured through *in vitro* MTT assay for detecting cellular toxicity and/or proliferation effect of four cancer cell lines (CACO-2, T98G, SKOV-3 and MCF-7) in response to GT. Control groups were distinctly established, with DMSO and water employed as individual control groups. Cell viability percentages for all cancer cells treated with GT at determined concentrations (200, 100, 50, 25 and 12.5 µg/mL; with both DMSO and dH₂O) were found to be above 80%, (Fig. 1, 2, 3 and 4). The findings suggest that GT does not induce significant cytotoxic effects on these cancer cells, in accordance with ISO 10993-5, which defines cell viability percentages exceeding 80% as non-cytotoxic (López-García et al., 2014).

Surprisingly, GT exhibited remarkable dose-dependent proliferation on all cancer cells except MCF-7 cells. Overall, greater proliferation rates were observed in the GT treatments prepared with DMSO, as opposed to those prepared with water. For Instance, cell proliferation was observed in CACO-2 cells treated with GT concentrations of 12.5, 25, and 50 µg/mL with DMSO, with corresponding cell viability rates of 126%, 124%, and 106% (Figure 1a). Conversely, treatment with GT prepared in water did not produce any observable proliferative effects (Figure 1b).

GT concentrations of 100 and 200 $\mu\text{g/mL}$, in both DMSO and dH_2O , were found to induce proliferation in T98G cell (Figure 2). Notably, at 100 $\mu\text{g/mL}$ GT, cell viability rates were higher when it was dissolved in DMSO (111%) compared to dH_2O (106%) while at higher concentrations (200 $\mu\text{g/mL}$), cell viability rates were almost similar between these two solvents, with rates of 106% and 109% in DMSO and dH_2O , respectively (Figure 2a and 2b). Moreover, a proliferative effect with a cell viability rate of 104.6% was observed in response to a GT concentration at 50 $\mu\text{g/mL}$ when it was only dissolved in DMSO (Figure 2a).

Like CACO-2, GT concentrations at 12.5, 25, and 50 $\mu\text{g/mL}$ (dissolved in DMSO) were found to increase proliferation in SKOV-3 cell, with corresponding cell viability rates of 129%, 108.5%, and 118.5% (Figure 3a). On the other hand, treatment prepared by dH_2O showed less cell proliferation in this cell line, only at 12.5 $\mu\text{g/mL}$ GT concentration with a cell viability rate of 102.5% (Figure 3b). Unlike the other cells however, GT did demonstrate neither toxicity nor proliferation effects on MCF-7 cell (Figure 4). Notably, no significant differences were detected among the control groups (DMSO and dH_2O) for each cell line (Figure 5).

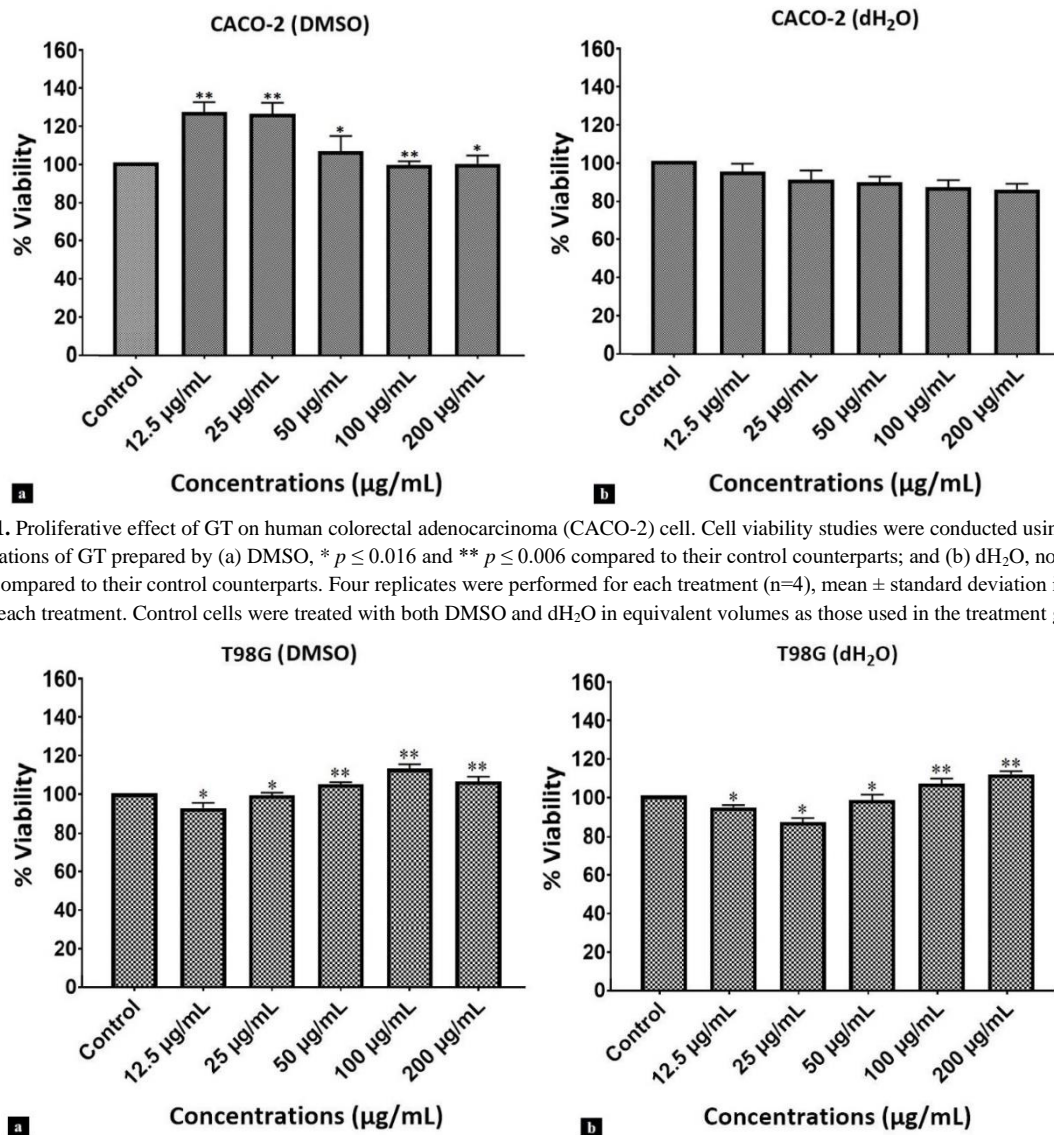


Figure 1. Proliferative effect of GT on human colorectal adenocarcinoma (CACO-2) cell. Cell viability studies were conducted using different concentrations of GT prepared by (a) DMSO, * $p \leq 0.016$ and ** $p \leq 0.006$ compared to their control counterparts; and (b) dH_2O , no significant differences compared to their control counterparts. Four replicates were performed for each treatment ($n=4$), mean \pm standard deviation is also included for each treatment. Control cells were treated with both DMSO and dH_2O in equivalent volumes as those used in the treatment groups

Figure 2. Proliferative effect of GT on human glioblastoma multiforma tumor (T98G) cell. Cell viability studies were conducted using different concentrations of GT prepared by (a) DMSO, * $p \leq 0.03$ and ** $p \leq 0.0095$ compared to their control counterparts; and (b) dH_2O , * $p \leq 0.0218$ and ** $p \leq 0.0025$ compared to their control counterparts. Four replicates were performed for each treatment ($n=4$), mean \pm standard deviation is also included for each treatment. Control cells were treated with both DMSO and dH_2O in equivalent volumes as those used in the treatment groups

Proliferative Effect of Gum Tragacanth on Different Cancer Cells

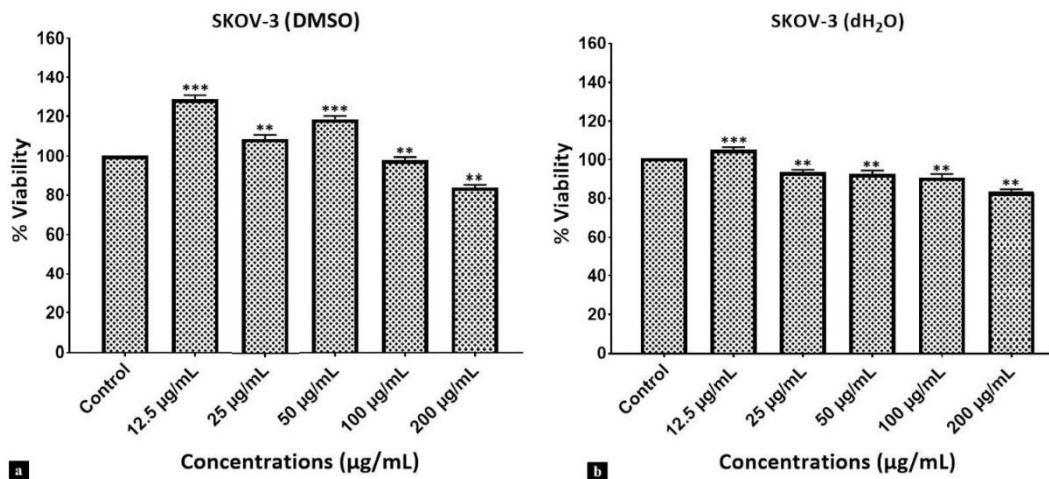


Figure 3. Proliferative effect of GT on human ovarian sarcoma (SKOV-3) cell. Cell viability studies were conducted using different concentrations of GT prepared by (a) DMSO, ** $p \leq 0.004$ and *** $p \leq 0.0002$ compared to their control counterparts; and (b) dH₂O, ** $p \leq 0.0039$ and *** $p \leq 0.0004$ compared to their control counterparts. Four replicates were performed for each treatment (n=4), mean \pm standard deviation is also included for each treatment. Control cells were treated with both DMSO and dH₂O in equivalent volumes as those used in the treatment groups

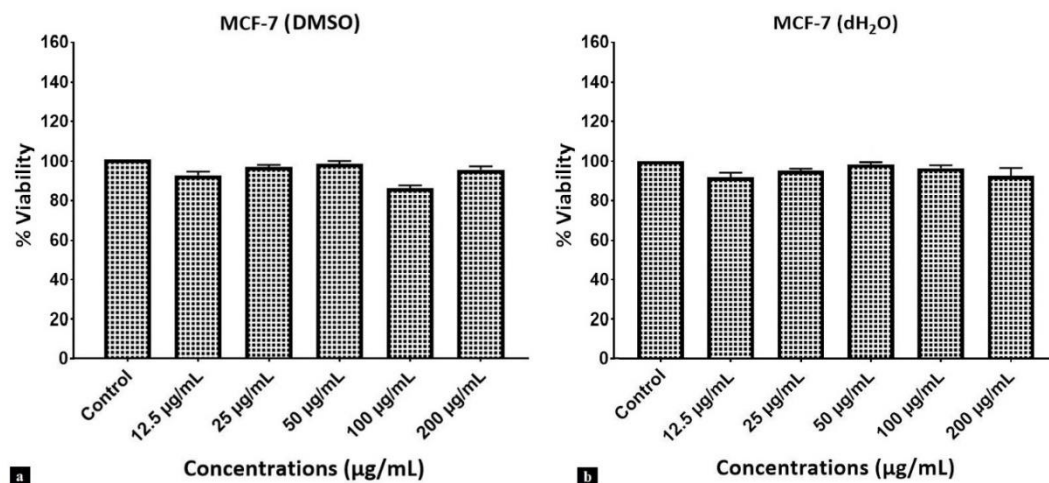


Figure 4. GT has no proliferative or cytotoxic effect on human breast cancer (MCF-7) cell. Different concentrations of GT were prepared using both DMSO (a) and dH₂O (b) and used for proliferation studies. Four replicates were performed for each treatment (n=4), mean \pm standard deviation is also included for each treatment; no significant differences were observed compared to their control counterparts. Control cells were treated with both DMSO and dH₂O in equivalent volumes as those used in the treatment groups

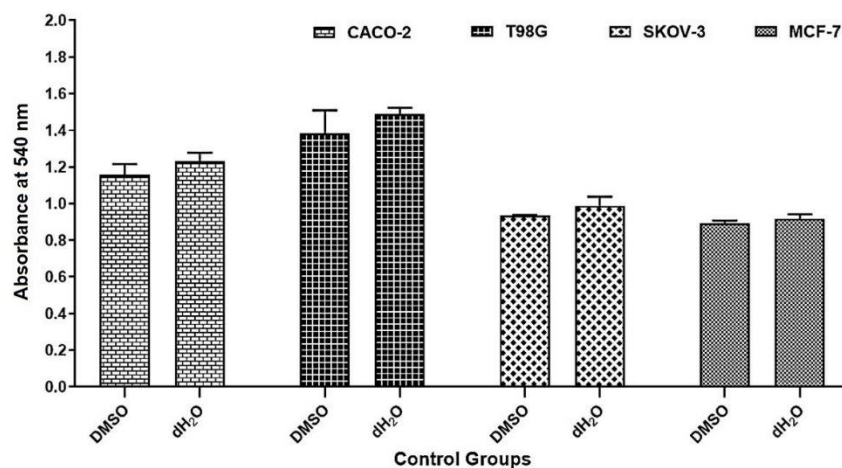


Figure 5. Absorbance comparison of both the control groups, DMSO and dH₂O. Each group was subjected to four replications (n=4), and the mean \pm standard deviation is provided; no significant differences were observed among the control groups for each cell line

Discussion

In this study, none of the cell lines showed any significant inhibitory effects against GT. Similarly, in a preceding investigation, water-soluble tragacanth (WST) prepared by de-esterification of this natural plant exudate was used for *in vitro* cytotoxicity study on cervical cancer (Hela), hepatocellular carcinoma/ primary liver cancer (HepG2), and healthy mouse fibroblast (L929) cell lines, which demonstrated the presence of non-toxic effects on these cells in spite of at relatively high concentrations (500 µg/mL WST) (Fattahi et al., 2013). GT was also supplemented to B6C3F1 mice at dietary levels to observe oral toxicity, and the result was concluded to be negligible (Hagiwara et al., 1991). In case of acute toxicity studies GT similarly exhibited its non-toxic effects on rats, hamsters, and rabbits after oral consumption (Collins et al., 1987). Furthermore, additional *in vivo* screening was conducted to evaluate the impact of dietary GT on humans. This analysis revealed that ingested GT had had minimal effects on parameters such as triglycerides and phospholipids, serum cholesterol, glucose tolerance, and other factors (Nazarzadeh Zare et al., 2019).

In the present study furthermore, it was observed that GT treatments at the concentration of 12.5, 25 and 50 µg/mL suspended by DMSO showed noticeable proliferation effects on CACO-2 and SKOV-3 cells while treatments prepared with dH₂O did not have such effect on these two cell lines. T98G cell however showed proliferative effects at the concentration of 50, 100, 200 µg/mL and 100, 200 µg/mL GT in DMSO and dH₂O, respectively. Additionally, it is essential to emphasize that there were no noteworthy distinctions detected between the control groups (DMSO and dH₂O) for each specific cell line. This finding indicates that the observed dose-dependent proliferation can be attributed to the presence of GT.

The higher proliferation rate observed in the GT treatments with DMSO as compared to water may be attributed to a significant portion of the active components in GT, such as bassorin, being insoluble in water. This property likely hampers the effective proliferative potential of GT when it is dissolved in water (Mohammadifar et al., 2006; Azarikia & Abbasi, 2016).

In terms of its proliferative effects, there have been a few studies conducted on the potential of GT to promote the cell growth. This natural gum has been found to have antioxidant properties, which may contribute to its ability to promote cell growth and repair (Taghavizadeh Yazdi et al., 2021). One study also found that GT increased the proliferation of human fibroblasts, which are cells that play a crucial role in wound healing and tissue repair (Dixit et al., 2022). Similarly, another study showed that GT enhanced the growth of liver cells in rats, which suggested that this gum could potentially be used to promote liver regeneration in humans (Kitchin & Brown, 1989). However, unappealing proliferative effects of this natural gum on tumor cells, supportive to the findings of present study, were also observed in an earlier investigations, where longer treatments (24 hours) with GT from 80 to 200 mg/L concentration was found to be capable of stimulating some specific physical changes of Landschütz ascites tumor cells collected from Balb/C mice (Galbraith et al., 1963). According to Galbraith et al. (1963), GT is associated with a significant increase in the solid concentration and dry mass of the cytoplasm of ascites tumor cells, as well as a slight change in mean cell volume (Galbraith et al., 1963). Taken together, these findings suggest that GT may play a role in the proliferation of intracellular material in tumor or cancer cells.

Unlike the other cells, GT did not exhibit any proliferation stimulus on MCF-7 cells. Regarding the proliferation responses against GT, the discrepancy among these four cancer cells might be their variation in cancer development strategies since it has already been proven that asymmetric and abnormal proliferation of cells induces cancer cells, subsequently produces more than a hundred

distinctive forms of cancer, and they can differ expressively in their behavior as well as in a response to certain treatments (Bertram, 2000).

Utilization of GT has been rising in various biomedical fields because of its distinctive physicochemical and biological properties i.e., great biocompatibility, thermal stability, excellent biodegradability (through microorganisms and enzymatic activity or physical force like ultrasonic waves), amazing hydrophilicity and antioxidant activity, low cost and natural availability (Fattahi et al., 2013). Moreover, different GT-based constructs such as nanofibers, hydrogels, nanogels as carrier were used for loading and delivering anti-cancer, anti-inflammatory, antioxidant and antibacterial agents to targeted localities via oral or other administration routes (Gupta et al., 2018; Sheorain et al., 2019; Verma et al., 2020; Sayadnia et al., 2021). However, very few screening has been piloted to evaluate the effect of GT on cancer cells following either by *in vitro* techniques or animal model, which should be the vital steps before exploiting this heterogeneous polysaccharide gum in any aspect of biomedical applications, especially in drug delivery and tissue engineering.

CONCLUSION

Based on the present report, it can be concluded that GT does not retain any significant cytotoxicity on many cancer cell lines, rather it can induce cell proliferation on certain cancer cells as dose-dependent manner. At particular concentrations, GT demonstrated notable efficacy in promoting cell proliferation in all cancer cell lines, except for MCF-7. In future studies, conducting precise molecular level examinations, such as western blotting and real-time PCR, will be invaluable for elucidating the mechanisms underlying the proliferation effects of GT on specific cancer cells. Finally, in light of the observed *in vitro* proliferative effects on certain cancer cells, it is highly recommended to exercise caution when it comes to the consumption of GT containing products, especially for individuals who are cancer patients. This is particularly crucial considering that GT has recently been incorporated into food and pharmaceutical products.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

SİK, IJ, FT Concept: SİK, FT; Design: SİK, FT; Material supplying: SİK, FT, Execution: SİK, IJ; Data acquisition: IJ, Data analysis/interpretation: IJ; Literature Search: IJ; Writing: IJ; Critical revision: SİK

REFERENCES

- Azarikia, F., & Abbasi, S. (2016). Mechanism of soluble complex formation of milk proteins with native gums (tragacanth and Persian gum). *Food Hydrocolloids*, 59, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.10.018>
- Balaghi, S., Mohammadifar, M. A., Zargaraan, A., Gavlighi, H. A., & Mohammadi, M. (2011). Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian *Astragalus*. *Food Hydrocolloids*, 25(7), 1775–1784. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.04.003>
- Bertram, J. S. (2000). The molecular biology of cancer. *Molecular Aspects of Medicine*, 21(6), 167–223. [https://doi.org/10.1016/S0098-2997\(00\)00007-8](https://doi.org/10.1016/S0098-2997(00)00007-8)

- Buranaamnuay, K. (2021). The MTT assay application to measure the viability of spermatozoa: A variety of the assay protocols. *Open Veterinary Journal*, 11(2), 251. <https://doi.org/10.5455/OVJ.2021.v11.i2.9>
- Çınar, R., & Nazıroğlu, M. (2023). TRPM2 channel inhibition attenuates amyloid β 42-induced apoptosis and oxidative stress in the hippocampus of mice. *Cellular and Molecular Neurobiology*, 43(3), 1335–1353. <https://doi.org/10.1007/s10571-022-01253-0>
- Collins, T. F. X., Welsh, J. J., Black, T. N., Graham, S. L., & Brown, L. H. (1987). Study of the teratogenic potential of gum arabic. *Food and Chemical Toxicology*, 25(11), 815–821. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(87\)90259-6](https://doi.org/10.1016/0278-6915(87)90259-6)
- Dixit, K., Kulanthaivel, S., Agarwal, T., Pal, K., Giri, S., Maiti, T. K., & Banerjee, I. (2022). Gum tragacanth modified nano-hydroxyapatite: An angiogenic- osteogenic biomaterial for bone tissue engineering. *Ceramics International*, 48(10), 14672–14683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.002>
- Fattahi, A., Petrini, P., Munarin, F., Shokoohinia, Y., Golozar, M. A., Varshosaz, J., & Tanzi, M. C. (2013). Polysaccharides derived from tragacanth as biocompatible polymers and gels. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4), 2092–2102. <https://doi.org/10.1002/app.38931>
- Galbraith, W., Mayhew, E., Sugár, J., & Roe, E. M. F. (1963). Physical changes, measured by interference microscopy, in fresh landschütz ascites tumour cells after tragacanth and mannitol mustard treatments. *British Journal of Cancer*, 17(4), 738–744. <https://doi.org/10.1038/bjc.1963.95>
- Gupta, V. K., Sood, S., Agarwal, S., Saini, A. K., & Pathania, D. (2018). Antioxidant activity and controlled drug delivery potential of tragacanth gum-cl- poly (lactic acid-co-itaconic acid) hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 2534–2543. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.138>
- Hagiwara, A., Tanaka, H., Tiwawech, D., Shirai, T., & Ito, N. (1991). Oral toxicity study of tragacanth gum in B6C3F1 mice: Development of squamous-cell hyperplasia in the forestomach and its reversibility. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 34(2), 207–218. <https://doi.org/10.1080/15287399109531560>
- Kandemir, S., & Ipek, P. (2023). Antiproliferative effect of *Potentilla fulgens* on glioblastoma cancer cells through downregulation of Akt/mTOR signaling pathway. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, 19,1818-1824. 0. https://doi.org/10.4103/jcrt.jcrt_1886_21
- Kitchin, K. T., & Brown, J. L. (1989). Biochemical studies of promoters of carcinogenesis in rat liver. Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis, 9(5), 273–285. <https://doi.org/10.1002/tcm.1770090503>
- López-García, J., Lehocký, M., Humpolíček, P., & Sáha, P. (2014). HaCaT keratinocytes response on antimicrobial atelocollagen substrates: Extent of cytotoxicity, cell viability and proliferation. *Journal of Functional Biomaterials*, 5(2), 43–57. <https://doi.org/10.3390/jfb5020043>
- Maity, T., & Saxena, A. (2018). Use of hydrocolloids as cryoprotectant for frozen foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(3), 420-435. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1182892>
- Mohammadifar, M. A., Musavi, S. M., Kiumarsi, A., & Williams, P. A. (2006). Solution properties of targacanthin (water-soluble part of gum tragacanth exudate from *Astragalus gossypinus*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 38(1), 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2005.12.015>

- Mosaddegh, M., Naghibi, F., Moazzeni, H., Pirani, A., & Esmaeili, S. (2012). Ethnobotanical survey of herbal remedies traditionally used in Kohghiluyeh va Boyer Ahmad province of Iran. *Journal of Ethnopharmacology*, 141(1), 80–95. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.02.004>
- Nazarzadeh Zare, E., Makvandi, P., & Tay, F. R. (2019). Recent progress in the industrial and biomedical applications of tragacanth gum: A review. *Carbohydrate Polymers*, 212, 450–467. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.076>
- Nejatian, M., Abbasi, S., & Azarikia, F. (2020). Gum Tragacanth: Structure, characteristics and applications in foods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 846–860. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.214>
- Nussinovitch, A. (2009). Plant gum exudates of the world: Sources, distribution, properties, and applications (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420052244>
- Ranjbar-Mohammadi, M., Zamani, M., Prabhakaran, M. P., Bahrami, S. H., & Ramakrishna, S. (2016). Electrospinning of PLGA/gum tragacanth nanofibers containing tetracycline hydrochloride for periodontal regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 521–531. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.066>
- Saha, D., & Bhattacharya, S. (2010). Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: A critical review. *Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 587–597. <https://doi.org/10.1007/s13197-010-0162-6>
- Sayadnia, S., Arkan, E., Jahanban-Esfahlan, R., Sayadnia, S., & Jaymand, M. (2021). Thermal-responsive magnetic hydrogels based on Tragacanth gum for delivery of anticancer drugs. *Journal of Polymer Research*, 28(3), 90. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02355-3>
- Sheorain, J., Mehra, M., Thakur, R., Grewal, S., & Kumari, S. (2019). *In vitro* anti-inflammatory and antioxidant potential of thymol loaded bipolymeric (tragacanth gum/chitosan) nanocarrier. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 1069–1074. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.095>
- Taghavizadeh Yazdi, M., Nazarnezhad, S., Mousavi, S., Sadegh Amiri, M., Darroudi, M., Baino, F., & Kargozar, S. (2021). Gum Tragacanth (GT): A versatile biocompatible material beyond borders. *Molecules*, 26(6), 1510. <https://doi.org/10.3390/molecules26061510>
- Verbeken, D., Dierckx, S., & Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: Occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63(1), 10–21. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1354-z>
- Verma, C., Negi, P., Pathania, D., Anjum, S., & Gupta, B. (2020). Novel tragacanth gum-entrapped lecithin nanogels for anticancer drug delivery. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 69(9), 604–609. <https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1596910>

Atf İçin: İli, P. (2024). Tau-fluvalinat İçerikli Bir İnsektisitın Sitotoksik ve Genotoksik Etkilerinin *Allium Testi* Kullanılarak İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 75-86.

To Cite: İli, P. (2024). Examination of the Cytotoxic and Genotoxic Effects of A Tau-fluvalinate-containing Insecticide Using *Allium Testi*. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 75-86.

Tau-fluvalinat İçerikli Bir İnsektisitın Sitotoksik ve Genotoksik Etkilerinin *Allium Testi* Kullanılarak İncelenmesi

Pınar İLİ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Tau-fluvalinat içerikli insektisitın *Allium cepa* kök ucu meristeminde sitotoksik ve genotoksik etkileri incelenmiştir
- Model insektisitın sitotoksikite ve genotoksikiteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır

Anahtar Kelimeler:

- Pestisit
- Tau-fluvalinat
- EC₅₀
- Sitotoksik etki
- Genotoksik etki
- Allium cepa*

ÖZET:

Günümüzde pestisitler tarımsal faaliyetlerde oldukça yaygın olarak kullanılmakta ve yoğun ve gelişigüzel kullanılmaları, pestisitlerin halk sağlığını ve ekosistemi tehdit etmesine neden olmaktadır. Birçok çevresel kirleticide olduğu gibi pestisitlerin de sitotoksik ve genotoksik etkileri yıllardır bir endişe kaynağıdır. Bu çalışmada sentetik bir piretroid olan tau-fluvalinat içerikli bir insektisitın (Mavrik® 2F) *Allium cepa* kök ucu meristemleri üzerindeki sitotoksik ve genotoksik etkileri incelenmiştir. Kök büyüme inhibisyon testi sonucunda tau-fluvalinat için etkili konsantrasyon (EC₅₀) 330 mg/L olarak bulunmuştur. Sonrasında soğan kökleri 24 saat boyunca 3 farklı tau-fluvalinat konsantrasyonuna (165, 330 ve 660 mg/L) maruz bırakılmış ve yapılan mikroskopik incelemeler ile mitotik indeks (Mİ), faz indeksi (Fİ) değerleri ve kromozom aberasyon (KA) sıklıkları hesaplanmıştır. Yapılan istatistiksel analizler neticesinde, tau-fluvalinat içerikli model insektisitın *A. cepa*'da kök uzamasını inhibe edici etki gösterdiği sonucunun yanı sıra, Mİ değerini azalttığı ve Fİ değerlerini değiştirdiği için sitotoksikiteye ve KA oluşumunu artırdığı için genotoksikiteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca model insektisitın kullanılması durumunda, *A. cepa* üzerinde 330 mg/L tau-fluvalinat konsantrasyonunun subletal etkilere, 660 mg/L tau-fluvalinat konsantrasyonunun ise letal etkilere neden olabileceği değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları ışığında tau-fluvalinat içeren pestisitlerin tarımsal faaliyetlerde kullanımı esnasında çok dikkatli olunması ve toksik etkilerinin azaltılması için 165 mg/L'nin çok daha altında konsantrasyonlarının uygulanması önerilmektedir.

Examination of the Cytotoxic and Genotoxic Effects of A Tau-fluvalinate-containing Insecticide Using *Allium Testi*

Highlights:

- The cytotoxic and genotoxic effects of tau-fluvalinate-containing insecticide on the root tip meristem of *Allium cepa* were investigated
- It was concluded that the model insecticide had cytotoxicity and genotoxicity

Keywords:

- Pesticide
- Tau-fluvalinate
- EC₅₀
- Cytotoxic effect
- Genotoxic effect
- Allium cepa*

ABSTRACT:

Nowadays, pesticides are widely used in agricultural activities, and their intensive and indiscriminate use causes pesticides to threaten public health and the ecosystem. As with many environmental pollutants, the cytotoxic and genotoxic effects of pesticides have been a concern for many years. In this study, the cytotoxic and genotoxic effects of a synthetic pyrethroid tau-fluvalinate-containing insecticide (Mavrik® 2F) on *Allium cepa* root tip meristems were investigated. As a result of the root growth inhibition test, the effective concentration (EC₅₀) for tau-fluvalinate was found to be 330 mg/L. Afterwards, onion roots were exposed to three different tau-fluvalinate concentrations (165, 330 and 660 mg/L) for 24 hours and mitotic index (MI), phase index (PI) values and chromosome aberration (CA) frequencies were calculated by microscopic examinations. After the statistical analyzes, as well as the conclusion that the tau-fluvalinate-containing model insecticide showed the root elongation-inhibiting effect, it was concluded that it had cytotoxicity because it decreased MI value and changed the PI values in *A. cepa* and that it had genotoxicity because it increased the formation of CA. In addition, in the case of the use of the model insecticide, it was assessed that 330 mg/L tau-fluvalinate concentration could cause sublethal effects and that 660 mg/L tau-fluvalinate concentration could cause lethal effects on *A. cepa*. In the light of the results of this study, it is recommended to be very careful during the use of pesticides containing tau-fluvalinate in agricultural activities and to apply concentrations much lower than 165 mg/L in order to reduce their toxic effects.

¹Pınar İLİ (Orcid ID: 0000-0002-3107-1798), Pamukkale Üniversitesi, Denizli Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Denizli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Pınar İLİ, e-mail: pili@pau.edu.tr

GİRİŞ

Dünya nüfusu, son 100 yılı aşkın süredir katlanarak artış göstermektedir. Nitekim 1900 yılında 1.5 milyar olan ve 2000 yılında yaklaşık 6.1 milyara ulaşan dünya nüfusunun 2050 yılında hemen hemen 10 milyarı bulacağı tahmin edilmektedir (Gill ve Garg, 2014; Carvalho, 2017). Dünya nüfusunda gerçekleşen bu hızlı büyüme, gıda ihtiyacını ciddi ölçüde artırmıştır. Gıda alanında tarımsal üretimin oldukça önemli bir rolü bulunmaktadır. Nüfustaki artışa karşılık, tarım amaçlı kullanılan arazilerin sınırlı olması ve çeşitli nedenlerden dolayı zamanla azalması, gıda ihtiyacını karşılamakta ciddi bir sorun oluşturmaktadır (Gill ve Garg, 2014). Var olan arazilerden birim alan verimini artırarak maksimum ürün alma ve birçok yeni uygulamayla bu sorun ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Bu süreçte, özellikle sanayi ve teknolojideki gelişmeler sayesinde, tarımsal üretimdeki bitkileri ve bitkisel ürünleri, onlarda zarar oluşturan hastalıklar, zararlılar ve yabancı otlar gibi etkenlerden korumak ve böylece tarımsal üretimde verimi artırmak amacıyla pestisitler geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır (Carvalho, 2017).

Pestisitler, tarım, ormancılık, su ürünleri yetiştiriciliği ve gıda endüstrisi gibi farklı alanlarda kullanılan ve her tür zararlıyı öldürmek için tasarlanmış doğal veya sentetik maddelerdir. Pestisitlerin günümüzdeki yoğun kullanımı, bu kimyasalların halk sağlığını ve ekosistemi tehdit etmesine neden olmaktadır (Akashe ve ark., 2018). Pestisitler, çeşitli transfer süreçleriyle hedef bölgelerden diğer çevresel ortamlara geçerek son olarak sucul ekosistemlere ulaşmaktadır (Tudi ve ark., 2021). Sucul ekosistemlere girdikten sonra, tür çeşitliliği, enerji akışı ve besin zinciri gibi çeşitli ekosistem bileşenlerinde birçok değişikliğe neden olmaları sebebiyle pestisitler çevresel kaliteyi düşürebilmekte ve temel ekosistem işleyişini etkileyebilmektedir (Pérez ve ark., 2011). Ayrıca pestisitler her ne kadar hedef türlere karşı kullanılsa da çoğu zaman hedef olmayan türleri de etkileyerek (Stanley ve Preetha, 2016), çevresel açıdan endişe verici kimyasallar durumuna gelmiştir.

Kimyasal kompozisyonları ile etki şekillerine göre piretroidler, organofosfatlar, karbamatlar ve neonikotinoidler gibi sınıflara ayrılan insektisitler, böceklerle mücadele için kullanılan bir pestisit grubudur (Mao ve ark., 2012; Carvalho, 2017; Akashe ve ark., 2018). Piretroidler (örneğin, tau-fluvalinat, permetrin ve deltametrin) *Chrysanthemum cinerariaefolium* bitkisinin çiçeklerindeki doğal insektisidal bileşikler olan piretrinlerin sentetik analoglarıdır (Saillenfait ve ark., 2015; Chrutek ve ark., 2018). Çok sayıda ticari formülasyonda bulunan sentetik piretroidler zararlı böcekleri kontrol altına almak amacıyla en sık kullanılan pestisitlerdendir ve tarım, ormancılık, bahçecilik ve veterinerlik gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur (Saillenfait ve ark., 2015). Bu bileşikler böcek sinir sistemlerinde bulunan voltaj kapılı sodyum kanallarını hedefleyerek (Davies ve ark., 2007), membran depolarizasyonunu uzatmakta ve hedef canlıda felce, sonrasında da ölüme neden olmaktadır (Davies ve ark., 2007; Field ve ark., 2017). Oldukça etkili ve geniş spektrumlu olduğu bilinen bu sentetik piretroidler, yıllardır yoğun bir şekilde kullanılmaktaysa da birçok türde insektisit direncinin gelişmesi, memelilere, sucul organizmalara veya diğer faydalı organizmalara karşı letal veya subletal toksisiteye sahip olmaları gibi bazı sorunlar oldukça düşündürücüdür (Zhu ve ark., 2020).

Pestisitlerin de içinde yer aldığı birçok çevresel kirleticinin sitotoksik ve genotoksik etkileri yıllardır bir endişe kaynağı olmuştur. Yüksek bitkiler, özellikle de soğan (*Allium cepa*), çevresel kirleticileri tespit etmek için mükemmel genetik modeller olarak kabul edilmekte ve izleme çalışmalarında kullanılmaktadır (Leme ve Marin-Morales, 2009). *A. cepa*'nın kullanıldığı *Allium* testi, kolaylığı, düşük maliyeti, yıl boyunca uygulanabilirliği, yüksek duyarlılığı, yüksek performansı ve az sayıda büyük kromozomlara sahip olması gibi nedenlerle pestisitlerin toksik etkilerinin değerlendirilmesinde sıklıkla tercih edilmektedir (Leme ve Marin-Morales, 2009). Bu çalışmada

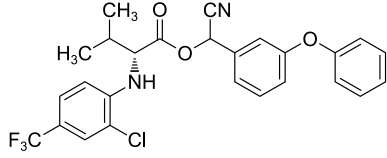
sentetik bir piretroid olan tau-fluvalinat içerikli bir insektisitın *A. cepa* kök ucu meristemleri üzerindeki potansiyel sitotoksik ve genotoksik etkileri sitogenetik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Mevcut çalışma, *Allium* testi kullanılarak tau-fluvalinatın mitoz bölünme üzerindeki etkisinin ve kromozom aberasyonları oluşturma potansiyelinin incelendiği ilk çalışma olması bakımından oldukça önemlidir.

MATERYAL VE METOT

Test Materyalleri

Bu çalışmada, ticari bir karışım şeklinde satın alınan ve etken maddesi piretroid tau-fluvalinat (240 g/L) (Çizelge 1) olan Mavrik® 2F model insektisit olarak kullanılmıştır. *Allium* testinde test organizması olarak kullanılan soğanlar (*A. cepa*), yerel bir pazardan temin edilmiştir.

Çizelge 1. Tau-fluvalinatın bazı özellikleri

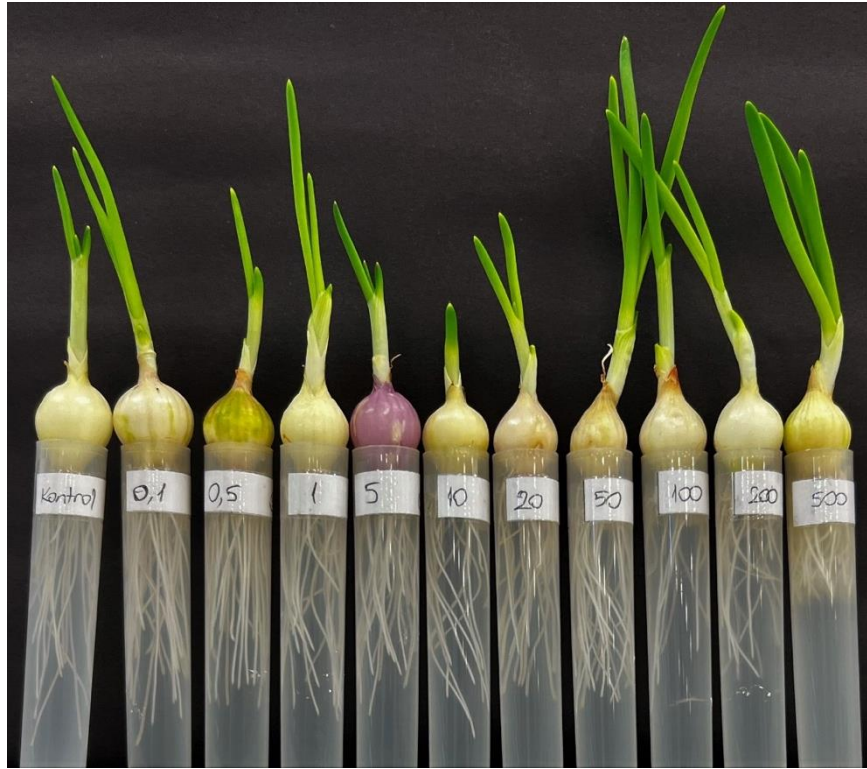
CAS no	Kimyasal adlandırma	Moleküler formül	Kimyasal yapı	Moleküler ağırlık
102851-06-9	N-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-D-valine (RS)-cyano(3-phenoxyphenyl)methyl ester	C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O ₃		502.91 g/mol

Kök Büyüme İnhibisyon Testi

Birbirine yakın büyüklükteki (~2 cm çapında) soğanlar seçilerek kurumuş kabukları kök kısmına zarar vermeden soyulmuştur. Soğanlar 24 saat boyunca distile suda bekletilerek köklenmeleri sağlanmış ve sonraki maruziyetlerde kullanılacak tau-fluvalinat konsantrasyonlarının belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen büyüme inhibisyon testinde kullanılmıştır. Bu test için, temin edilen ticari insektisit karışımının distile suyla seyreltilmesi ile elde edilen stok solüsyonun (1000 mg/L) gerekli miktarlarının çeşme suyuna eklenmesi ile 10 farklı konsantrasyonda (0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ve 500 mg/L) tau-fluvalinat solüsyonu hazırlanmıştır. Bu konsantrasyonlara ilaveten, sadece çeşme suyu (0 mg/L tau-fluvalinat) içeren bir kontrol grubu oluşturulmuştur. Önceden köklendirilmiş olan soğanlar (her bir tau-fluvalinat konsantrasyonu ve kontrol grubu için 5 adet) hazırlanan test solüsyonları ile 96 saat boyunca oda sıcaklığında muamele edilmiştir (Şekil 1). Sürenin sonunda her bir soğana ait 10 farklı kökün uzunluğu dijital kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda tau-fluvalinat için, kontrol grubuna kıyasla kök ucu uzamasını %50 azaltan etkili konsantrasyon (EC₅₀) belirlenmiştir.

Test Konsantrasyonları ve Maruziyetler

EC₅₀ değerinin belirlenmesinden sonra, 24 saat boyunca distile suda bekletilerek köklenmeleri sağlanan soğanlardan, 1/2 × EC₅₀ (165 mg/L), 1 × EC₅₀ (330 mg/L) ve 2 × EC₅₀ (660 mg/L) olmak üzere 3 farklı tau-fluvalinat konsantrasyonuna 24 saat boyunca maruz bırakılan 3 uygulama grubu oluşturulmuştur. Bu 3 uygulama grubuna ilaveten bir de kontrol grubu oluşturulmuş ve bu gruptaki soğanlar 24 saat boyunca sadece çeşme suyuna (0 mg/L tau-fluvalinat) maruz bırakılmıştır. Kontrol ve uygulama gruplarının her biri için 5 adet olmak üzere toplam 20 adet soğan kullanılmıştır.



Şekil 1. 96 saat boyunca farklı tau-fluvalinat konsantrasyonlarına maruz bırakılan *A. cepa* kök uzaması

Mikroskopik Preparasyonlar

Maruziyet süresinin sonunda her bir soğandan ~1 cm uzunluğunda 10-12 adet kök ucu steril bir bisturi ile kesilmiştir. Meristematik hücrelerde en yüksek mitotik oran sabah saat 06.00 ile 09.00 saatleri arasında tespit edilmiş olduğundan (Sharma, 1983), köklerin kesimi sabah 07.00 ile 08.00 saatleri arasında gerçekleştirilmiştir. Kesildikten sonra distile su ile yıkanan kök uçları Carnoy çözeltisi (3 birim etanol + 1 birim glasiyal asetik asit) içerisine alınarak 4 °C’de 24 saat boyunca fikse edilmiş ve fiksasyonu takiben kökler %70’lik alkol içerisine aktarılarak kullanılmaya dek 4 °C’de saklanmıştır. Mikroskopik preparatlar hazırlanırken, fikse edilen kökler 1 N hidroklorik asit (HCl) içerisine alınarak 60 °C’deki su banyosunda 7 dakika hidroliz edilmiş ve akabinde distile suya alınarak 3 defa 5 dakika (her seferinde suyu yenilemek kaydıyla toplam 15 dakika) bekletilmiştir. Daha sonra kökler %2’lik aseto-orcein ile boyanmıştır (60 °C’deki su banyosunda 5 dakika). Boyanan kökler lam üzerine alınmış ve lamel ile kapatılıp ezme-yayma preparat tekniği kullanılarak preparatlar hazırlanmıştır. Her bir soğan için 10 adet olacak şekilde hazırlanan preparatlar, tırnak cilası kullanılarak yarı daimi preparat haline getirilmiştir.

Sitotoksik ve Genotoksik Etkilerin Belirlenmesi

Hazırlanan kök ucu preparatlarının mikroskopik olarak incelenmesinde 4083.B5 OptikamB5 dijital kamerası bulunan B-600Ti Optika ışık mikroskobu kullanılmıştır. Her bir preparatın rastgele seçilen 5 mikroskopik alanından toplamda en az 200 olacak şekilde hücreler incelenerek mitotik indeks (Mİ) ve faz indeksi (Fİ) değerleri belirlenmiş ve bu değerler, tau-fluvalinat içerikli model insektisitinin sitotoksik etkisinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Mİ değerleri (%), Eşitlik 1 kullanılarak elde edilmiştir. Mitoz bölünmenin her bir fazı için (Şekil 2) Fİ değerleri (%), Eşitlik 2 kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca mitoz bölünme geçiren hücrelerdeki kromozom aberasyonlarının (KA) sıklığını bulmak amacıyla her bir soğan için rastgele 5 preparat seçilerek her bir preparatta en az 150 hücre incelenmiştir. Preparatların mikroskopik incelemelerinde bölünen hücrelerdeki KA değerlendirilmiş ve tespit edilenlerin sıklıkları (%), Eşitlik 3 kullanılarak saptanmıştır. Saptanan KA

sıklıkları tau-fluvalinat içerikli model insektisitın genotoksik etkisinin değeriendirilmesinde kullanılmıştır.

$$Mİ (\%) = \left(\frac{\text{Mitoz bölünme geçiren hücre sayısı}}{\text{İncelenen toplam hücre sayısı}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$Fİ (\%) = \left(\frac{\text{Belli bir fazdaki mitotik hücre sayısı}}{\text{Toplam bölünen hücre sayısı}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$KA \text{ sıklığı} (\%) = \left(\frac{\text{Belli bir aberayona sahip hücre sayısı}}{\text{Toplam bölünen hücre sayısı}} \right) \times 100 \quad (3)$$



Şekil 2. İnterfaz (a) ve mitoz bölünmenin fazları: Profaz (b), metafaz (c), anafaz (d) ve telofaz (e)

İstatistiksel Analiz

Tüm veriler ortalama \pm standart sapma olarak ifade edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçların istatistiksel analizleri Minitab 16 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gruplar arasındaki anlamlı farklılıklar tek yönlü ANOVA ile test edilmiş, eğer gruplar arasında anlamlı farklılık tespit edildiye hangi grupların birbirinden farklı olduğu Tukey testi ile belirlenmiştir. Tau-fluvalinat konsantrasyonu ile kök uzunluğu ve Mİ, Fİ ve KA sıklığı değeri arasındaki ilişkiler Pearson korelasyonu ile test edilmiştir. İstatistiksel anlamlılık sınırı değeri (p) olarak 0.05 seçilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada *A. cepa* büyüme inhibisyon testi başarıyla uygulanmıştır. 96 saatlik maruziyet sonunda soğanların köklerinde, farklı tau-fluvalinat konsantrasyonlarının kök büyümesi üzerine etkisi net bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Farklı tau-fluvalinat konsantrasyonlarının *A. cepa* kök büyümesi üzerine etkisi. Soldan sağa doğru tau-fluvalinat konsantrasyonları: 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ve 500 mg/L

Elde edilen büyüme inhibisyon testi sonuçları Çizelge 2’de sunulmuştur. Bu sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, model insektisitın kullanılması durumunda farklı tau-fluvalinat konsantrasyonlarına maruziyetin kök uzunluklarında anlamlı farklılıklara sebep olduğu ($F_{10, 539} = 74.43$, $p < 0.001$) ve artan konsantrasyonun soğan kök büyümesi üzerinde negatif bir etkisinin olduğu ($r = -0.842$, $p = 0.001$) tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu, model insektisit için tau-fluvalinatın EC_{50} değeri 330 mg/L olarak bulunmuştur.

Çizelge 2. Artan tau-fluvalinat konsantrasyonlarının *A. cepa* kök büyüme inhibisyon testi sonuçları

Konsantrasyon (mg/L)	Ortalama uzunluk \pm SS (cm)	Büyüme (%)	Büyümedeki azalma (%)
Kontrol	6.06 \pm 0.89 ^a	100.00	—
0.1	5.95 \pm 0.90 ^a	98.08	1.92
0.5	5.67 \pm 0.92 ^{ab}	93.57	6.43
1	5.53 \pm 0.83 ^{ab}	91.16	8.84
5	5.21 \pm 1.13 ^{bc}	85.86	14.14
10	4.84 \pm 1.11 ^{cd}	79.77	20.23
20	4.57 \pm 1.11 ^{de}	75.33	24.67
50	4.18 \pm 0.89 ^{ef}	68.95	31.05
100	3.57 \pm 1.08 ^{fg}	58.90	41.10
200	3.27 \pm 0.94 ^g	53.97	46.03
500	2.45 \pm 0.78 ^h	40.35	59.65

*Farklı harflere sahip ortalama kök uzunlukları birbirinden istatistiksel olarak farklıdır ($p < 0.05$). SS: Standart sapma

Model insektisitın kullanılması durumunda, farklı tau-fluvalinat konsantrasyonlarının *A. cepa* kök ucu meristem hücrelerinin Mİ ve Fİ üzerindeki etkisi Çizelge 3’te özetlenmiştir. Çalışmadaki tüm grupların Mİ değerleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında, aralarında anlamlı farklılıklar olduğu saptanmıştır ($F_{3, 196} = 639.30$, $p < 0.001$). Uygulanan tüm tau-fluvalinat konsantrasyonları, Mİ değerinin kontrol grubuna göre daha düşük olmasına yol açmış ve tau-fluvalinat konsantrasyonu arttıkça Mİ değerindeki bu azalış daha da fazla olmuştur (Çizelge 3).

Yapılan istatistiksel değerlendirmede, artan tau-fluvalinat konsantrasyonunun Mİ üzerinde negatif bir etkisinin olduğu ($r = -0.995$, $p = 0.005$) tespit edilmiştir. Çalışmadaki tüm grupların Fİ değerleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında, dört mitotik faz için de Fİ değerleri arasında anlamlı farklılıklar olduğu bulunmuştur (profaz: $F_{3, 196} = 8.76$, $p < 0.001$; metafaz: $F_{3, 196} = 2.79$, $p < 0.05$; anafaz: $F_{3, 196} = 4.94$, $p < 0.01$; telofaz: $F_{3, 196} = 37.96$, $p < 0.001$). Buna göre, 660 mg/L tau-fluvalinat maruziyeti hem kontrol grubuna hem de diğer tau-fluvalinat konsantrasyonlarına kıyasla, profaz ve metafaz Fİ değerlerinin daha yüksek, anafaz ve telofaz Fİ değerlerinin ise daha düşük olmasına yol açmıştır (izelge 3).

Çizelge 3. 24 saatlik tau-fluvalinat maruziyetleri sonunda *A. cepa* kök ucu meristem hücrelerinde Mİ ve Fİ değerlerinin değişimi

	Konsantrasyon			
	Kontrol	165 mg/L	330 mg/L	660 mg/L
İncelenen hücre sayısı	11763	11802	14025	14272
Bölünen hücre sayısı	1743	1306	1042	314
Mİ \pm SS (%)	14.90 \pm 2.14 ^a	11.06 \pm 0.65 ^b	7.39 \pm 1.46 ^c	2.20 \pm 1.43 ^d
Kontrolle göre %	–	74.23	49.56	14.75
Fİ \pm SS (%)				
Profaz	44.21 \pm 5.95 ^b	44.08 \pm 8.04 ^b	39.13 \pm 10.18 ^b	56.36 \pm 32.00 ^a
Metafaz	23.90 \pm 6.70 ^b	26.57 \pm 5.90 ^{ab}	29.30 \pm 7.91 ^{ab}	32.65 \pm 29.35 ^a
Anafaz	14.52 \pm 4.90 ^a	15.29 \pm 4.49 ^a	14.57 \pm 9.24 ^a	8.38 \pm 17.06 ^b
Telofaz	17.37 \pm 6.51 ^a	14.06 \pm 8.29 ^a	17.00 \pm 9.69 ^a	2.62 \pm 6.91 ^b

*Farklı harflere sahip olan aynı satırdaki değerler birbirinden istatistiksel olarak farklıdır ($p < 0.05$). Fİ: Faz indeksleri; Mİ: Mitotik indeks; SS: Standart sapma

Hücre döngüsünün mitotik fazlarındaki hücrelerin oranını temsil eden ve hücre çoğalmasının bir göstergesi olan Mİ (Ping ve ark., 2012; Ray ve ark., 2013), kimyasalların sitotoksitesini güvenle belirlemeye yönelik bir parametredir (Fiskesj, 1985; Smaka-Kincl ve ark., 1996). Bu çalışmadaki tüm tau-fluvalinat konsantrasyonlarının Mİ değerinde ciddi bir azalmaya sebep olduğu ve konsantrasyonun artmasıyla Mİ değerinin daha da azaldığı bulgusu, tau-fluvalinat içerikli model insektisitın *A. cepa* kök ucu meristemine sitotoksik etkisinin olduğunu göstermektedir. Elde edilen Mİ sonuçlarına göre en fazla sitotoksik etkiye sahip konsantrasyonun 660 mg/L olduğu görülmektedir. Mİ değerinin azalmasına neden olduğu için kullanılan ticari insektisitın etken maddesi tau-fluvalinatın mitodepresif etkisinin olabileceğini belirtmek mümkündür. Sözü edilen bu etki, tau-fluvalinatın *A. cepa* kök ucu meristeminde hücre döngüsünü negatif yönde etkilediğine, hücrelerin profaza girmesini engellediğine ve döngüyü interfazda durdurduğuna işaret etmektedir. Nitekim izelge 3'e bakıldığında, incelenen toplam hücre sayısı içerisinde bölünen hücrelerin oranının artan konsantrasyonla birlikte azaldığı, interfazdaki hücrelerin oranının ise arttığı net bir Şekilde görülebilmektedir. Yapılan çalışmalarda toksisite sınır değerinin %50 olduğu kabul görmekte ve bu değer baz alınarak bir toksisite değerlendirmesi yapılmaktadır. Bu değerlendirme yönteminde, uygulama grubu Mİ değerinin kontrol grubu Mİ değerinin %50'sinin altına düşmesi durumunda test edilen kimyasalın test organizması üzerinde subletal etkilere sahip olduğu, %22'sinin altına düşmesi durumunda ise letal etkilere yol açtığı yorumu yapılmaktadır (Karaismailoğlu, 2017; Mesi ve Kopluku, 2013). Bu alışmada *A. cepa* köklerinin maruz bırakıldığı 165 mg/L, 330 mg/L ve 660 mg/L tau-fluvalinat konsantrasyonlarında kontrolün sırasıyla %74.23, %49.56 ve %14.75'ine tekabül eden Mİ değerleri tespit edilmiştir (izelge 3). Bu değerlere göre, Mavrik® 2F'nin kullanılması halinde, test organizması olan *A. cepa* üzerinde 330 mg/L tau-fluvalinat konsantrasyonunun subletal etkilere, 660 mg/L tau-fluvalinat konsantrasyonunun ise letal etkilere neden olduğu sonucuna varılabilir.

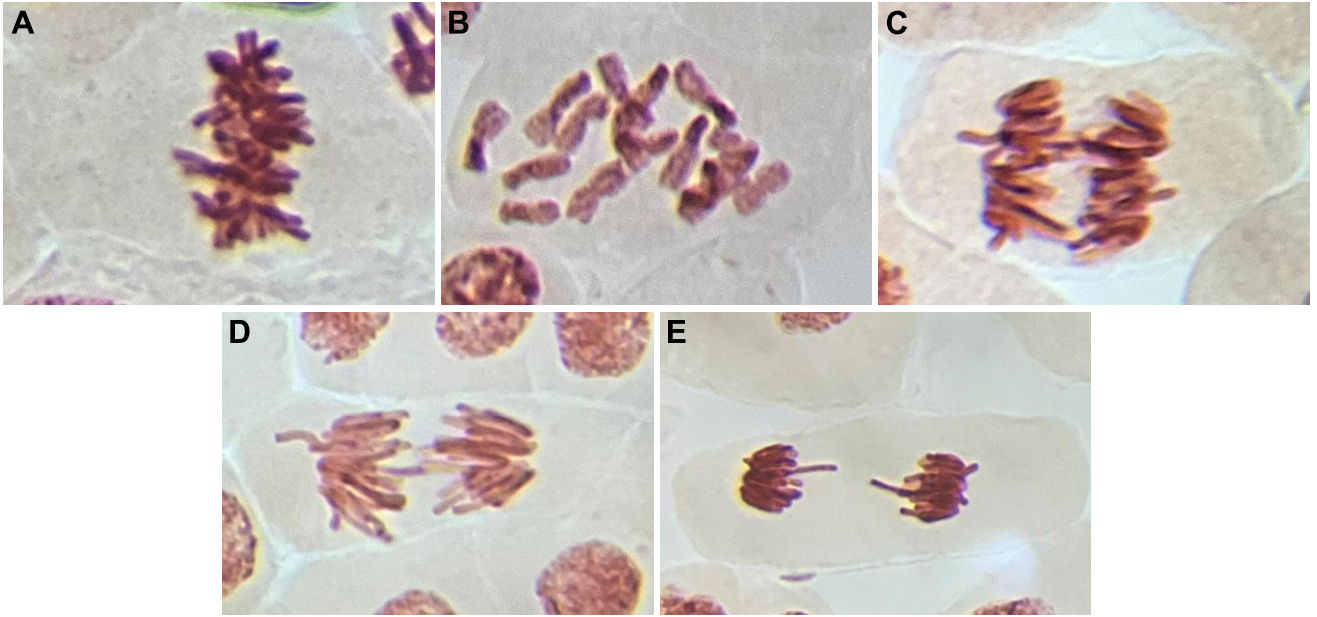
Hücre bölünmesinin farklı fazları için hesaplanan Fİ, mitoz bölünmenin inhibisyonunun incelenmesinde kullanılmaktadır (Karaismailoglu, 2017; Wijeyaratne ve Wickramasinghe, 2020). Belirli bir hücre bölünmesi fazının Fİ değerinin yüksek olması, o fazdaki hücrelerin bir sonraki faza geçmesinin, dolayısıyla da bölünmesinin normalden daha uzun sürdüğünü göstermektedir (Kwankua ve ark., 2010). Bu çalışmadaki grupların her bir mitoz bölünme fazı için Fİ değerleri analiz edilerek aralarında anlamlı farklılıklar olduğu bulunmuş, detaylı incelemelerde ise tau-fluvalinat maruziyetinin mitotik Fİ değerlerinde değişikliklere neden olduğu ve bu etkinin 660 mg/L konsantrasyonda en fazla olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3). 660 mg/L tau-fluvalinat maruziyetinde profaz ve metafaz Fİ değerleri artarken, anafaz ve telofaz Fİ değerleri azalmıştır. Fİ değerlerindeki bu değişiklikler, tau-fluvalinat içerikli model insektisitın sitotoksik etkisinden kaynaklanmış olabilir ve bu durum Mİ değerinde gözlenen düşüş ile uyumludur. Bu bağlamda, tau-fluvalinat içerikli Mavrik® 2F'nin Fİ değerleri üzerindeki etkisi, profaz ve metafazdaki engellere veya hücrelerdeki mitotik strese cevap olarak mitotik fazlardaki gecikmeye bağlanabilir (Liman ve ark., 2011).

Farklı tau-fluvalinat konsantrasyonlarının *A. cepa* kök ucu meristem hücrelerinde KA sıklığı üzerindeki etkisi Çizelge 4'te özetlenmiştir. Yapılan mikroskopik incelemeler neticesinde hücrelerde tespit edilen KA tipleri; poliploidi, C-mitoz, kromozom köprüsü, başıboş kromozom ve kalgın kromozom aberasyonlarıdır (Şekil 4). Çalışmadaki tüm gruplar her bir KA sıklığı için istatistiksel olarak karşılaştırıldığında, kromozom köprüsü hariç diğer aberasyon tipleri için gruplar arasında anlamlı farklılıklar olduğu saptanmıştır (poliploidi: $F_{3, 96} = 2.76$, $p < 0.05$; C-mitoz: $F_{3, 96} = 35.91$, $p < 0.001$; başıboş kromozom: $F_{3, 96} = 12.98$, $p < 0.001$; kalgın kromozom: $F_{3, 96} = 4.00$, $p < 0.01$). Ayrıca grupların toplam KA sıklıkları arasında da anlamlı farklılıklar olduğu bulunmuştur ($F_{3, 96} = 73.92$, $p < 0.001$). Buna göre, 660 mg/L tau-fluvalinat maruziyeti kontrol grubuna kıyasla, hem poliploidi ve C-mitoz sıklıklarının hem de toplam KA sıklığının istatistiksel açıdan daha yüksek olmasına yol açarken, tüm konsantrasyonlar C-mitoz ve kalgın kromozom sıklıklarını kontrole kıyasla anlamlı şekilde artırmıştır (Çizelge 4). Yapılan istatistiksel değerlendirmelerde, artan tau-fluvalinat konsantrasyonu ile poliploidi sıklığı ($r = 0.987$, $p = 0.05$), C-mitoz sıklığı ($r = 0.988$, $p = 0.05$) ve kromozom köprüsü sıklığı ($r = 0.989$, $p = 0.05$) üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 24 saatlik tau-fluvalinat maruziyetleri sonunda *A. cepa* kök ucu meristem hücrelerinde tespit edilen KA sıklıkları

	Konsantrasyon			
	Kontrol	165 mg/L	330 mg/L	660 mg/L
İncelenen hücre sayısı	5876	5608	4901	6797
Bölünen hücre sayısı	750	427	335	112
Ortalama KA sıklıkları \pm SS (%)				
Poliploidi	0.29 \pm 1.01 ^b	1.67 \pm 3.49 ^{ab}	3.22 \pm 3.58 ^{ab}	4.81 \pm 10.56 ^a
C-mitoz	0.33 \pm 0.94 ^d	16.25 \pm 11.85 ^c	35.59 \pm 15.07 ^b	55.27 \pm 34.77 ^a
Kromozom köprüsü	0.23 \pm 0.79	1.29 \pm 3.33	2.47 \pm 4.58	3.74 \pm 8.36
Başıboş kromozom	0.43 \pm 1.27 ^c	11.98 \pm 8.43 ^{ab}	15.64 \pm 10.06 ^a	5.66 \pm 13.27 ^{bc}
Kalgın kromozom	0.13 \pm 0.63 ^b	3.73 \pm 4.26 ^a	3.54 \pm 4.80 ^a	1.57 \pm 5.65 ^{ab}
Toplam KA sıklığı \pm SS (%)	1.41 \pm 2.12 ^c	34.92 \pm 12.79 ^b	60.46 \pm 14.98 ^a	71.04 \pm 30.12 ^a

*Farklı harflere sahip olan aynı satırdaki değerler birbirinden istatistiksel olarak farklıdır ($p < 0.05$). KA: Kromozom aberasyonu; SS: Standart sapma



Şekil 4. 24 saatlik tau-fluvalinat maruziyetleri sonunda *A. cepa* kök ucu meristem hücrelerinde tespit edilen KA tipleri A) Poliploidi, B) C-mitoz, C) Kromozom köprüsü, D) Başıboş kromozom, E) Kalgın kromozom

KA, pestisitlerin genotoksik etkilerinin incelenmesinde kullanılabilen bir parametredir (Caritá ve Marin-Morales, 2008) ve bu amaçla sıklıkla kullanılmaktadır (Asita ve Matebesi, 2010; Karaismailoglu, 2017; Ünal ve ark., 2020). Bu çalışmada, tau-fluvalinat içerikli model insektisit Mavrik® 2F, *A. cepa* kök ucu meristem hücrelerinde poliploidi, C-mitoz, kromozom köprüsü, başıboş kromozom ve kalgın kromozom aberasyonlarına sebep olmuş ve uygulanan tüm tau-fluvalinat konsantrasyonları hem farklı tipteki KA sıklıklarını hem de toplam KA sıklığını kontrol grubuna kıyasla artırmıştır. Farklı pestisitlerin genotoksik etkilerinin *Allium* testi kullanılarak incelendiği çalışmalarda, test edilen pestisitlerin KA sıklıklarını artırdıkları ve bu nedenle genotoksik potansiyele sahip oldukları bildirilmiştir (Asita ve Matebesi, 2010; Karaismailoglu, 2017; Sheikh ve ark., 2020; Ünal ve ark., 2020). Buradan hareketle, bu çalışmada test edilen tau-fluvalinat etken maddesini içeren Mavrik® 2F'nin KA'yı artırıcı etkiye sahip olduğu ve dolayısıyla da genotoksik potansiyelinin bulunduğu sonucu çıkmaktadır. Bu sonuçla uyumlu bir şekilde, test organizması olarak hayvan kullanılan bazı çalışmalarda tau-fluvalinatın genotoksik bir piretroid olduğu bildirilmiştir (Sabová ve ark., 2022; Sari, 2022). Ayrıca, genotoksik etkisinin olduğu tespit edilmiş olan sipermetrin (Kalita ve ark., 2017), permetrin (Sundaramoorthy, 2016) ve fenotrin (Nagy ve ark., 2014) gibi başka piretroidler de bulunmaktadır.

Bu çalışmada yapılan incelemelerde en sık görülen KA tipleri, C-mitoz ve başıboş kromozom aberasyonları olmuştur. C-mitoz, mikrotübüllerin bozulması nedeniyle meydana gelebileceği gibi (Fiskesjö, 1988; Odeigah ve ark., 1997), iğ ipliği oluşumundaki bozuklukların bir sonucu olarak da oluşabilmektedir (Haliem, 1990). Başıboş kromozomlar, iğ ipliklerinin düzensizliğinin bir sonucu olarak ortaya çıkmakta ve uyarılmaları yavru hücrelerin çekirdeklerinde eşit olmayan sayıda kromozomun bulunmasına yol açmaktadır (El-Ghamery ve ark., 2003). Tau-fluvalinat içeren model insektisitın hücrelerde C-mitoz ve başıboş kromozom sıklıklarını konsantrasyona bağlı bir şekilde artırması bulgusu, profaz ve metafaz Fİ değerlerini artırması ancak anafaz ve telofaz Fİ değerlerini düşürmesi bulgusuyla paralellik göstermektedir. Kalgın kromozomlar, farklı kimyasalların neden olduğu iğ ipliği oluşumundaki bozuklukların bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Kuriyama ve Sakai, 1974; Haliem, 1990). Poliploidi, replikasyon veya kromozomların ayrılması sırasındaki değişiklikler sebebiyle meydana gelebilen bir kromozom sayısı değişikliğidir (Bonciu ve ark., 2018).

Kromozom köprüleri, homolog veya homolog olmayan kromozomlar arasındaki değişimlerden kaynaklanabilecek kromozomal yapısal değişikliklerdir ve disentrik kromozom oluşumunun veya replikasyon enzimlerinin zayıf aktivitesinin sonucunda oluşabilmektedir (Bonciu ve ark., 2018). Tüm bu gözlenen aberasyonlar, Mavrik® 2F'nin içeriğinde bulunan tau-fluvalinatın klastojenik ve anöjenik etkili olabileceğine işaret etmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada sentetik bir piretroid olan tau-fluvalinat içerikli Mavrik® 2F ticari insektisitinin *A. cepa* kök ucu meristem hücrelerinde gerçekleşen mitoz bölünme üzerindeki etkisi ve KA oluşturma potansiyeli ilk defa incelenmiştir. Tau-fluvalinat içerikli Mavrik® 2F'nin *A. cepa*'da kök uzamasını inhibe edici etki gösterdiği sonucunun yanı sıra, Mİ değerini azalttığı ve Fİ değerlerini değiştirdiği için sitotoksositeye, KA oluşumunu artırdığı için genotoksositeye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Mavrik® 2F kullanılması durumunda, *A. cepa* üzerinde 330 mg/L tau-fluvalinat konsantrasyonunun (EC₅₀ değeri) subletal etkilere, 660 mg/L tau-fluvalinat konsantrasyonunun ise letal etkilere neden olabileceği değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları ışığında etken madde olarak tau-fluvalinat içeren pestisitlerin tarımsal faaliyetlerde kullanımı esnasında çok dikkatli olunması ve toksik etkilerinin azaltılabilmesi için 165 mg/L'nin çok daha altında konsantrasyonlarının uygulanması gerektiği önerilmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akash, M. M., Pawade, U. V., Nikam, A. V. (2018). Classification of pesticides: A review. *International Journal of Research in Ayurveda & Pharmacy*, 9(4), 144-150. <https://doi.org/10.7897/2277-4343.094131>
- Asita, A. O. Matebesi, L. P. (2010). Genotoxicity of hormoban and seven other pesticides to onion root tip meristematic cells. *African Journal of Biotechnology*, 9(27), 4225-4232.
- Bonciu, E., Firbas, P., Fontanetti, C. S., Wusheng, J., Karaismailođlu, M. C., Liu, D., Menicucci, F., Pesnya, D. S., Popescu, A., Romanovsky, A. V., Schiff, S., Ślusarczyk, J., de Souza, C. P., Srivastava, A., Sutan, A., Papini, A. (2018). An evaluation for the standardization of the *Allium cepa* test as cytotoxicity and genotoxicity assay. *Caryologia*, 71(3), 191-209. <https://doi.org/10.1080/00087114.2018.1503496>
- Caritá, R., Marin-Morales, M. A. (2008). Induction of chromosome aberrations in the *Allium cepa* test system caused by the exposure of seeds to industrial effluents contaminated with azo dyes. *Chemosphere*, 72(5), 722-725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.056>
- Carvalho, F. P. (2017). Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 6(2), 48-60. <https://doi.org/10.1002/fes3.108>
- Chrutek, A., Hołyńska-Iwan, I., Dziembowska, I., Bogusiewicz, J., Wróblewski, M., Cwynar, A., Olszewska-Słonina, D. (2018). Current research on the safety of pyrethroids used as insecticides. *Medicina*, 54(4), 61. <https://doi.org/10.3390/medicina54040061>
- Davies, T. G. E., Field, L. M., Usherwood, P. N. R., Williamson, M. S. (2007). DDT, pyrethrins, pyrethroids and insect sodium channels. *IUBMB Life*, 59(3), 151-162. <https://doi.org/10.1080/15216540701352042>
- El-Ghamery, A. A., El-Kholy, M. A., El-Yousser, A. (2003). Evaluation of cytological effects of Zn²⁺ in relation to germination and root growth of *Nigella sativa* L. and *Triticum aestivum* L. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 537(1), 29-41. [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(03\)00052-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(03)00052-4)
- Field, L. M., Davies, T. G. E., O'Reilly, A. O., Williamson, M. S., Wallace BA. (2017). Voltage-gated sodium channels as targets for pyrethroid insecticides. *European Biophysics Journal*, 46(7), 675-679. <https://doi.org/10.1007/s00249-016-1195-1>

- Fiskeşjö, G. (1985). The *Allium* test as a standard in environmental monitoring. *Hereditas*, 102(1), 99-112. <https://doi.org/10.1111/j.1601-5223.1985.tb00471.x>
- Fiskeşjö, G. (1988). The *Allium* test-an alternative in environmental studies: the relative toxicity of metal ions. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 197(2), 243-260. [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(88\)90096-6](https://doi.org/10.1016/0027-5107(88)90096-6)
- Gill, H. K., Garg, H. (2014). Pesticide: Environmental impacts and management strategies. M. L. Larramendy and S. Soloneski (Ed.), *Pesticides-Toxic Aspects* (pp. 187-230). InTech. <https://doi.org/10.5772/57399>
- Haliem, A. S. (1990). Cytological effect of the herbicide senceror on mitosis of *A. cepa*. *Egyptian Journal of Botany*, 33(2), 93-104.
- Kalita, M. K., Haloi, K., Devi, D. (2017). Cypermethrin formulation (Ustad-10 EC) induces genotoxicity via apoptosis, affects nutritional physiology, and modulates immune response in silkworm *Philosamia ricini* (Lepidoptera: Saturniidae). *Journal of Economic Entomology*, 110(3), 1010-1024. <https://doi.org/10.1093/jee/tox04447>
- Karaismailoglu, M. C. (2017). Assessments on the potential genotoxic effects of fipronil insecticide on *Allium cepa* somatic cells. *Caryologia*, 70(4), 378-384. <https://doi.org/10.1080/00087114.2017.1371992>
- Kuriyama, R., Sakai, H. (1974). Role of tubulin-SH groups in polymerization to microtubules. Functional-SH groups in tubulin for polymerization. *The Journal of Biochemistry*, 76(3), 651-654. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jbchem.a130609>
- Kwankua, W., Sengsai, S., Kuleung, C., Euawong, N. (2010). Sunlight decreased genotoxicity of azadirachtin on root tip cells of *Allium cepa* and *Eucrosia bicolor*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(5), 949-954. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.04.001>
- Leme, D. M., Marin-Morales, M. A. (2009). *Allium cepa* test in environmental monitoring: A review on its application. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 682, 71-81. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2009.06.002>
- Liman, R., Ciğerci, İ. H., Akyıl, D., Eren, Y., Konuk, M. (2011). Determination of genotoxicity of Fenaminosulf by *Allium* and comet tests. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 99(1), 61-64. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2010.10.006>
- Mao, X. J., Wan, Y. Q., Yan, A. P., Shen, M. Y., Wei, Y. L. (2012). Simultaneous determination of organophosphorus, organochlorine, pyrethroid and carbamate pesticides in *Radix astragali* by microwave-assisted extraction/dispersive-solid phase extraction coupled with GC-MS. *Talanta*, 97, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.007>
- Mesi, A., Kopluku, D. (2013). Cytotoxic and genotoxic potency screening of two pesticides on *Allium cepa* L. *Procedia Technology*, 8, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2013.11.005>
- Nagy, K., Rácz, G., Matsumoto, T., Ádány, R., Ádám, B. (2014). Evaluation of the genotoxicity of the pyrethroid insecticide phenothrin. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 770, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2014.05.001>
- Odeigah, P. G. C., Nurudeen, O., Amund, O. O. (1997). Genotoxicity of oil field wastewater in Nigeria. *Hereditas*, 126(2), 161-167. <https://doi.org/10.1111/j.1601-5223.1997.00161.x>
- Pérez, G. L., Vera, M. S., Miranda, L. A. (2011). Effects of herbicide glyphosate and glyphosate-based formulations on aquatic ecosystems. A. Kortekamp (Ed.), *Herbicides and Environment* (pp. 343-368). InTech. <https://doi.org/10.5772/12877>.
- Ping, K. Y., Darah, I., Yusuf, U. K., Yeng, C., Sasidharan, S. (2012). Genotoxicity of *Euphorbia hirta*: An *Allium cepa* assay. *Molecules*, 17(7), 7782-7791. <https://doi.org/10.3390/molecules17077782>
- Ray, S., Kundu, L. M., Goswami, S., Roy, G. C., Chatterjee, S., Dutta, S., Chaudhuri, A., Chakrabarti, C. S. (2013). Metaphase arrest and delay in cell cycle kinetics of root apical meristems and mouse bone marrow cells treated with leaf aqueous extracts of *Clerodendrum viscosum* Vent. *Cell Proliferation*, 46(1), 109-117. <https://doi.org/10.1111/cpr.12011>

- Sabová, L., Maruščáková, I. C., Koleničová, S., Mudroňová, D., Holečková, B., Sabo, R., Sobeková, A., Majchrák, T., Ratvaj, M. (2022). The adverse effects of synthetic acaricide tau-fluvalinate (tech.) on winter adult honey bees. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 92, 103861. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.103861>
- Saillenfait, A.-M., Ndiaye, D., Sabaté, J.-P. (2015). Pyrethroids: Exposure and health effects – An update. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218(3), 281-292. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2015.01.002>
- Sari, F. (2022). Lethal and sublethal effects of the pyrethroid insecticide tau-fluvalinate on the non-target organism *Gammarus roeselii*: A study of acute toxicity, genotoxicity and locomotor activity. *Archives of Biological Sciences*, 74(4), 347-358. <https://doi.org/10.2298/ABS220930033S>
- Sharma, C. (1983). Plant meristems as monitors of genetic toxicity of environmental chemicals. *Current Science*, 52(21), 1000-1002.
- Sheikh, N., Patowary, H., Laskar, R. A. (2020). Screening of cytotoxic and genotoxic potency of two pesticides (malathion and cypermethrin) on *Allium cepa* L. *Molecular & Cellular Toxicology*, 16(3), 291-299. <https://doi.org/10.1007/s13273-020-00077-7>
- Smaka-Kincl, V., Stegnar, P., Lovka, M., Toman, M. J. (1996). The evaluation of waste, surface and ground water quality using the *Allium* test procedure. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 368(3-4), 171-179. [https://doi.org/10.1016/S0165-1218\(96\)90059-2](https://doi.org/10.1016/S0165-1218(96)90059-2)
- Stanley, J., Preetha, G. (2016). *Pesticide Toxicity to Non-Target Organisms: Exposure, Toxicity and Risk Assessment Methodologies*. Berlin: Springer Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-7752-0>
- Sundaramoorthy, R., Velusamy, Y., Balaji, A. P. B., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N. (2016). Comparative cytotoxic and genotoxic effects of permethrin and its nanometric form on human erythrocytes and lymphocytes in vitro. *Chemico-Biological Interactions*, 257, 119-124. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2016.08.00148>
- Tudi, M., Ruan, H. D., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., Phung, D. T. (2021). Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 1112. <https://doi.org/10.3390/ijerph180311125>
- Ünal, F., Helvacı Tülek, N. D., Yüzbaşıoğlu, D., Çelik, M. (2020). Methidathion insektisit/akarisitinin sitotoksik ve genotoksik potansiyelinin *Allium* testi ile incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 1(1-2), 1-12. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4317924>
- Wijeyaratne, W. M. D. N., Wickramasinghe, P. G. M. U. (2020). Chromosomal abnormalities in *Allium cepa* induced by treated textile effluents: Spatial and temporal variations. *Journal of Toxicology*, 2020,8814196. <https://doi.org/10.1155/2020/8814196>
- Zhu, Q., Yang, Y., Zhong, Y., Lao, Z., O'Neill, P., Hong, D., Zhang, K., Zhao, S. (2020). Synthesis, insecticidal activity, resistance, photodegradation and toxicity of pyrethroids (A review). *Chemosphere*, 254, 126779. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126779>

Atf İçin: Demiriz Yücer, T. ve Pabuçcu, K. (2024). *Cladophora fracta* var. *intricata* 'nın Yağ Asitleri, Vitamin ve Antioksidan Özellikleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 87-95.

To Cite: Demiriz Yücer, T. & Pabuçcu, K. (2024). Fatty acids, Vitamins and Antioxidant Properties of *Cladophora fracta* var. *intricata*. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 87-95.

***Cladophora fracta* var. *intricata* 'nın Yağ Asitleri, Vitamin ve Antioksidan Özellikleri**

Tuğba DEMİRİZ YÜCER^{1*}, Köksal PABUÇCU²

Öne Çıkanlar:

- *Cladophora fracta* var. *intricata* 'da Miristik asit, Palmitik asit, Palmitoleik asit, Oleik yağ asitleri ve A, C, E vitaminleri yüksek oranda bulunmuştur

Anahtar Kelimeler:

- *Cladophora fracta* var. *Intricata*
- Antioksidan
- Yağ asitleri
- Vitamin A-C-E

ÖZET:

Bu çalışmada kültüre alınan (CFI) *Cladophora fracta* var. *intricata*'nın yağ asitleri, vitaminleri ve antioksidan özellikleri araştırılmıştır. CFI, Tokat Yeşilirmak nehrinin bentik habitatlarından izole edilmiş ve daha sora aksenik kültüre alınmıştır. Yapılan antioksidan analiz sonuçlarına göre CFI'da DPPH serbest radikal giderme aktivitesi, FRAP ve TEAC indirgeme gücü açısından doza bağlı bir aktivite görülmüş ancak IC₅₀ değerlerinin üzerinde kaldığı için anlamlı bulunmamıştır. CFI'da C14:0 Miristik asit, C16:0 Palmitik asit ve C16:1 Palmitoleik asit, C18:1 N9C Oleik yağ asitleri ve A, C, E vitaminleri yüksek bulunmuştur. Antioksidan analiz sonuçlarına göre CFI'nin yağ asidi ve vitamin değerlerinin gıda ve ilaç sektöründe kullanımı açısından dikkat çekici olduğu tespit edilmiştir. İncelenen alg takson, düşük kontaminasyon özelliklerine sahip olduğundan kültür ortamlarında rahatlıkla kullanılabilir.

Fatty acids, Vitamins and Antioxidant Properties of *Cladophora fracta* var. *intricata*

Highlights:

- In *Cladophora fracta* var. *intricata*, Myristic acid, Palmitic acid, Palmitoleic acid, Oleic fatty acids and vitamins A, C, E were found to be high

ABSTRACT:

In this study investigations of the fatty acids, vitamins and antioxidant properties of cultured (CFI) *Cladophora fracta* var. *intricata*. CFI was isolated from benthic habitats of the Tokat Yeşilirmak River (Tokat) and axenic cultured. According to the antioxidant analysis results, a dose-dependent activity was observed in CFI in terms of DPPH free radical scavenging activity, FRAP and TEAC reducing power, but it was not found to be significant as it remained above IC₅₀ values. In CFI, C14:0 Myristic acid, C16:0 Palmitic acid and C16:1 Palmitoleic acid, C18: 1 N9C Oleic fatty acids and vitamins A, C, E were found to be high. According to antioxidant analysis results, CFI was found to be notable for the use of its fatty acid and vitamin values in food and pharmaceutical. Since it has low contamination properties, the algal taxon examined can be easily used in culture media.

Keywords:

- *Cladophora fracta* var. *intricata*
- Antioxidant
- Fatty acids
- Vitamins A-C-E

^{1*}Tuğba DEMİRİZ YÜCER ([Orcid ID: 0000-0002-2494-4511](https://orcid.org/0000-0002-2494-4511)), Karabük University, Faculty of Health Sciences, Department of Nutrition and Dietetics, Karabük, Türkiye

² Köksal PABUÇCU ([Orcid ID: 0000-0002-4473-8002](https://orcid.org/0000-0002-4473-8002)), Erzincan Binali Yıldırım University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmacy Professional Sciences, Erzincan, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tuğba DEMİRİZ YÜCER, e-mail: tugbayucer@karabuk.edu.tr

INTRODUCTION

Algae are organisms that can live in all aquatic environments on earth, and that contain various pigment molecules such as chlorophyll, carotenoid, xanthophyll, and they are important for aquaculture (Rose et al., 1994). Algae are the main producers of oxygen needed by all living things on earth (Baytaşoğlu et al., 2014). Algae, which are primary producers, form the first ring of the food chain (Rose et al., 1994). Algae have been used by humanity in different areas since ancient times. With the help of their valuable metabolites stored inside the cell; they are used as preventive medicine, food support, animal feed, fertilizer for soil structure improvement, natural food colouring and cosmetics in the industry (Göksan et al., 2003). As they contain carbohydrates, proteins, fatty acids, vitamins, minerals, phycobilin and various metabolites in the cell, they are used by humans as essential nutrient support. Algal species containing important antioxidants such as ascorbic acids, carotenoids, tocopherols, flavonoids, and retinoids are important for protection from various degenerative diseases (Baytaşoğlu et al., 2014).

Cladophora fracta (O.F.Müller ex Vahl) Kützing 1843

C. fracta form large, light green masses of irregularly branched filaments. The branches usually show slight bending. The cells are slightly swollen, irregularly shaped. In some species it is cylindrical. The diameter of the main axis is around 60-120 µm. They can be 1-3 times longer than this. Terminated filaments are 20-40 µm in diameter. The length of the cells is 3-6 times their diameter. Chloroplasts show a discoid structure and contain prenyls. Sexual reproduction is diplohaplont and isomorphic; Zoospores emerge from the rupture of the thallus. This form of asexual reproduction is also seen (Prescott, 1970; Guiry and Guiry, 2021).

Cladophora fracta var. *intricata* (Lyngbye) van den Hoek 1963

Cladophora fracta var. *intricata* shows less branching than *C. fracta*. It is also lighter green in color. This taxa, belongs to the *Cladophora* phylum and *Cladophoraceae* family. Its taxonomic categorization is as follows (Guiry and Guiry, 2021).

Kingdom: Plantae

Subkingdom: Viridiplantae

Phylum: Chlorophyta

Subphylum: Chlorophytina

Class: Ulvophyceae

Order: Cladophorales

Family: Cladophoraceae

Genus: *Cladophora*

This article aimed to investigate the fatty acids of *Cladophora fracta* var. *intricata* (CFI), their antioxidant activity and vitamin content.

MATERIALS AND METHODS

Isolation and Culture Of Algae

CFI was brought to Tokat Gaziosmanpaşa University Micro Algae Culture Laboratory with plastic containers in water samples taken from Tokat Yeşilirmak River benthic habitats and isolated by mechanical isolation method. It was then transferred to Eppendorf tubes under an inverted microscope and taken into the liquid culture and incubated at 26 ° C (155 µmol / m² / h, 1: D period) in Allen, BG11 liquid growth environments, Sanyo MLR 351 climatic cabinet (Lobban et al., 1988; Andersen, 2005). After reaching a certain volume density, it was harvested and stored in the culture collection in the freezer at -86 ° C for further inspection. Related sources have been used in the diagnosis of algae

(Prescott, 1970; Lund, 2002; Guiry and Guiry, 2021). After 5 gr-CFI was extracted from the culture collection in 150 mL of solvent (1:1methanol+methylene chloride), fatty acid, vitamin analysis and antioxidant activity tests were performed on the samples.

Antioxidant Activity Tests

It is difficult to accurately determine the antioxidant activity of natural products with a single test. Many tests have been proposed to assess the antioxidant activity of such products. In this study, three tests were performed to determine the antioxidant activity of the used algae species.

2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging capacity method

Free radical (DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) removal activity of microalgae was performed according to the Liyana-Pothirano method (Liyana *et al.*, 2005). Stock Solutions (1mg/mL) were prepared from microalgae extracts and compounds were used as standard (BHT, BHA, α -tocopherol). Then, different concentrations (10-80 μ g/mL) of samples and standards were added to 1 mL of DPPH solution, and the final volume was completed with ethanol to 4 ml. For positive control, ethanol was formed from 3 mL of ethanol+1 mL of DPPH solution and ethanol was used. After the samples were incubated for thirty minutes in a light-free environment, the absorbance was measured at 517 nm. DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) is a free radical, taking an electron or hydrogen radical to become a stabildiamagnetic molecule. This method is based on the fact that the DPPH solution, which is dark violet-coloured, and its decolouring when there is an electron transfer by any molecule in the system, and this colour change is measured using a UV spectrometer. The more the colour lightens and the lower the solution absorption is, the greater the free radical removal activity is. Free radical (DPPH) activity was calculated using the following formula (Re *et al.*, 1999; Elmastaş and Gülçin, 2006; Günel Köroğlu *et al.*, 2021; Nurjanah *et al.*, 2021).

$$\text{DPPH Scavenging activity(\%)} = \left(\frac{A_{517} \text{ of control} - A_{517} \text{ of sample}}{A_{517} \text{ of control}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Iron (III) Ion Reducing Antioxidant Power (FRAP) activity

The total reduction power of CFI extracts was determined using the Oyaizu method (Oyaizu, 1986). After different concentrations of algae extracts and standards were pipetted into tubes, 2.5 mL phosphate (KH₂PO₄) buffer (0.2 M pH: 6,6) and 2.5 mL potassium ferricyanide K₃FE(CN)₆ (1%) solutions were added to it. After thoroughly vortexed, it was incubated in a 50°C water bath and washed for 20 minutes. Then 2.5 mL of 10% trichloroacetic acid (TCA) solution was added to this mixture and centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes. After 2.5 mL of the centrifuged mixture was taken and 0.5 mL of 1% Iron (III) chloride (FeCl₃) solution was added and vortexed, their absorption was read blind at 700 nm using UV-Vis spectroscopy (Re *et al.*, 1999; Elmastaş and Gülçin, 2006).

Trolox Equalling Antioxidant Capacity (TEAC or ABTS) activity

It is based on the inhibition of the absorption of the radical cation (ABTS) by antioxidants. Cation radical (ABTS) removal activity was performed according to the method proposed by Re (Re *et al.* 1999). 0.1 M pH: 7.4 PO₄³⁻ buffer, 2mM ABTS and 2.45 mM potassium persulfate (K₂S₂O₈) solution were prepared for free radical (ABTS) removal activity. ABTS⁺ and K₂S₂O₈ Solutions (1:2) were mixed as ABTS⁺ - K₂S₂O₈ and incubated in darkness for 6 hours. In different concentrations (2,5-5-10 μ g / mL), samples and standard solutions were taken and 1 ml of ABTS⁺ - K₂S₂O₈ solutions were added to it. A phosphate buffer was added to make the total volume of 4 ml. The mixture was strongly vortexed and incubated for 30 minutes, and spectrophotometric measurement was performed under room conditions, at 734 nm. The application was repeated for three repetitions. % cation free radical removal

activity of samples and standard was calculated by the following formula suggested by Re et al., (1999), Elmastaş and Gülçin, (2006).

$$\text{TEAC (\%)} = \left(\frac{\text{Abs control} - \text{Abs sample}}{\text{Abs control}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Abs control: Absorbance of buffer PO_4^{3-} + ABTS + - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution

Abs sample: PO_4^{3-} buffer + ABTS + - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution + extract / standard absorbance

Determination of Fatty Acid Composition

Dried CFI samples were crushed into powder in a garlic press and 1 gram from each sample was used for fatty acid analysis. In the determination of fatty acids, saponification, methylation, extraction processes were performed and washing steps were processed as defined below. At the 1st stage, 1 ml was added to each tube from a solution of pure water, NaOH + CH_3OH for the breakdown of cells, and rinsed for 5-10 seconds. Then the test tubes were left in 100°C boiling water for 5 minutes, rinsed in warm water for 10 seconds, and incubated again in 100°C boiling water for 25 minutes to release the fatty acids.

At the 2nd stage, 2 ml of the second solution (- 6N HCl + CH_3OH for methylation) was added to the test tubes and rinsed for 5-10 seconds. It was then incubated in a water bath of 80°C for 10 minutes and cooled in ice for 2 minutes.

At the 3rd stage, 1.25 ml of the third solution (methyl etherhexane + MFBE) was placed in cooling tubes and rinsed for 10 minutes. Fatty acids, the organic liquid at the top and the other one at the bottom, were separated from the acidic phase and passed into the organic phase.

At the 4th stage, 3 ml of the fourth solution (NaOH + deionized pure water) was added to each tube and rinsed for 5 minutes. After incubating at room temperature for 10 minutes, the samples were analyzed by transferring them to gas chromatography tubes with a pastor pipette. Methyl esters of fatty acids were carried out by FID (Flame Ionization Detector) and gas chromatography with an automatic injector. 100-meter HP-88 capillary column was used for analysis. In the gas chromatograph, the injector block temperature was set to 210°C and the detector block temperature was set to 230°C . The flow rate of the carrier gas (helium) was 40 mL / min (Paquot, 1979).

Vitamin Analysis

Fat-soluble CFI vitamins were extracted with hexane: chloroform (3:1) after being removed from the freezer to be studied in HPLC. Then, under vacuum, the solvent was removed and injected into the C18 column (150x4.6 mm ID, $5\mu\text{m}$ Wackosyl) and the column temperature was kept constant at 50°C . Acetonitrile: methanol (1:1) was used as the mobile phase. The flow rate was programmed as 1 ml/min and a DAD detector was used as a detector. Calibration graphs were drawn using α -tocopherol and β -carotene as standard, and vitamin amounts were calculated (Moreno and Salvadó, 2000).

RESULTS AND DISCUSSION

(CFI) *Cladophora fracta* var. *intricata* (Lyngbye) C. Hoek 1963, is a species of branched fibrous algae from the order Chlorophyta and the Cladophorales ordo. It usually spreads in fresh and salt waters. It was first identified in fuursøe Lake litoral (Sjælland, Denmark) (Hoek, 1963; Guiry and Guiry, 2021).

Antioxidant Activity Results

In diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging capacity analyses, the free radical removal activity of CFI was measured to be 1339.20 and its effect was found to be low compared to that of Trolox, BHA and BHT (Table 1).

CFI has been observed to have properties lower (0.24) than BHA and BHT standards, which results in Iron (III) ion reducing antioxidant power (FRAP) activity (Table 1). In terms of Trolox equal antioxidant capacity (TEAC or ABTS) activity results, CFI was found to have a relatively low rate of Cation radical removal activity than the standards and the results are given in Table 1.

Table 1. CFI antioxidant analysis results

ALGAL TAXA	DPPH	ABTS	FRAP
	IC ₅₀ (µg extract/mL) average values	IC ₅₀ (µg extract/mL) average values	µmol TE/mg extract average values
CFI (<i>Cladophora fracta</i> var. <i>intricata</i>)	1339.20 ± 126.27	66.88 ± 1.73	0.237 ± 0.012
TROLOX	5.68±0.14	5.38±0.12	-
BHA (Butylated hydroxyanisole)	5.78± 0.13	5.48±0.17	4.35±0.167
BHT (Butylated hydroxytoluene)	7.67±0.12	6.89±0.27	3.87±0.112

Fatty Acids

In the fatty acid determination of CFI, the ratios of C16:0 Palmitic Acid, C16:1 Palmitoleic acid, C18:1 n9c Oleic acid and C14:0 Myristic acid were found to be high when ranked based on their % density (Table 2).

Vitamins

In the vitamin analyses of CFI, the proportions of vitamins C, E and A were examined. According to the data obtained; vitamin C was found to be 39.03 mg/kg, Vitamin E was found to be 5.19 mg/kg and vitamin A was found to be 19.25 mg/kg and results are presented in Table 2.

Table 2. Fatty acid ratios and vitamin analysis of CFI

FATTY ACIDS	%
C10:0 Caprinic acid	1.34
C11:0 Undecanoic acid	0.23
C12:0 Lauric acid	0.60
C14:0 Myristic acid	10.29
C14:1 Myristoleic acid	0.15
C15:0 Pentadecanoic acid	0.72
C15:1 Cis-10-Pentadecanoic acid	0.01
C16:0 Palmitic acid	29.66
C16:1 Palmitoleic acid	20.77
C17:0 Heptadecanoic acid	0.55
C17:1 cis-10-Heptadecanoic acid	0.60
C18:0 Stearic acid	6.07
C18:1 n9c Oleic acid	10.78
C18:2n6c Linoleic acid	2.20
C18:3n6 gama Linoleic acid	0.61
C20:0 Arachidic acid	1.98
C18:3n3 alfa Linoleic acid	3.19
C20:1 cis-11-eicosenoic acid acid	0.20
C20:2 cis11,14-eicosadienoic acid	0.33
C20:3n6	0.42
C21:0 Dihomo-gamma-linolenic acid	0.32
C22:0 Behenic acid	1.34
C22:1n9 Erucic acid	1.21
C20:3n3	0.15
C20:5n3 Eicosatrienoic acid	1.80
C23:0 Tricosanoic acid	1.65
C24:0 Lignoceric acid	1.39
C24:1 Nervonic acid	0.48
C22:6n3	0.94
VITAMINS	mg/kg

Vitamin C	39.03
Vitamin E	5.19
Vitamin A	19.25

The use of metabolites in the structures of aquatic organisms in the pharmaceutical sector is increasing day by day. Metabolites derived from algae make significant contributions to human health, and these organisms are good sources for the compounds used in new drug discoveries. Algae are of great importance in terms of the phenolic components, pigments, vitamins, lipids, minerals and proteins they contain. Algae are an important source of natural antioxidants, which can be used as a substitute for synthetic antioxidants (Michalak and Katarzyna, 2015). During the breakdown of nutrients, the oxygen used turns into various free radicals and damages the body. As these radicals are unstable, they can easily react with certain groups of substances in the body and cause some damage (Burtis and Ashwood, 1999). Antioxidants help minimize these damages by neutralizing free radicals (Gökpınar et al., 2006).

According to the antioxidant analysis results, a dose-dependent activity was observed in CFI in terms of DPPH free radical scavenging activity, FRAP and TEAC reducing power, but it was not found to be significant as it remained above IC₅₀ values (Table 1). CFI, a subspecies of *Cladophora fracta*, has been found to have less activity than *C. fracta* and some other species of *Cladophora*.

Kartal et al., (2009) researched *Cladophora glomerata* and *C. fracta*, *C. fracta* was found to have 2 mg/ml concentration of fracta, 2.4±0.91%, *C. glomerata* was found to have 0.5, 1 and 2 mg/ml concentration, 4.4±0.78%, 6.4±0.28% and 8.8±0.01%, respectively; both algal species were found to have performed good antioxidant activity and *C. glomerata* was found to be more effective than *C. fracta*.

Some research conducted on *C. glomerata*, phenolic substance content and DPPH activity have been investigated. When the total phenolic substance content was examined, it was determined that the liquid extract was 0.025 ± 0.004 mg GAE/G and the methanol extract was found to be 0.032 ± 0.003 mg GAE/g. According to the IC₅₀ (µg / mL) value in the DPPH free radical removal activity test, *C. glomerata* appears to have good antioxidant activity. DPPH radical removal activity of water extract was 39.69 ± 2.17 µg/mL and methanol extract was found to be 29.92 ± 2.56 µg/mL (Akköz, 2009).

Zbakh et al., (2014) conducted a study and examined *C. prolifera* (Roth) Kutzing' antibacterial, cytotoxic and antioxidant properties of *C. prolifera* (Roth), and they performed ABTS testing and the activity of the extract at 200 µg/ml of concentration was compared with Trolox. The inhibition percentage of Trolox was found to be 97.7% while the inhibition percentage of *C. prolifera* extract was measured as 70.32%. The obtained results have shown that *prolifera* has both antibacterial activity and strong antioxidant potential.

Krish and Das, (2014) conducted research and examined antimicrobial and antioxidant effects of *C. rupestris* extracts obtained with different solvents (methanol, ethanol, ethyl acetate). In the DPPH method, concentrations of 1-5 mg/ml of extracts were used and in particular, the highest activity was to be 78% in methanol extract at a concentration of 5 mg/ml.

Lezcano et al., (2018) researched *C. surera*, and they used water and methanol as solvents in their research. In the tests, the DPPH method was used for antioxidant and the Folin Ciocalteu method was used for total polyphenolic substance content. Antioxidant activity test results revealed that methanol extract was 10.66±0.22% and water extract was 17.73±0.24%. Similarly, water extract (2.69±0.14 µg gallic acid/ mg extract) was more effective than methanol extract (0.64±0.06 µg gallic acid/ mg extract) in total polyphenolic substance results.

In the fatty acid analysis of CFI, it was found to contain many types of fatty acids. Among them, C16:0 Palmitic acid was found to be 29.66%, C16:1 palmitoleic acid was found to be 20.77%, C18:1 N9C oleic acid was found to be 10.78%, C14:0 myristic acid was found to be 10.29% and to be higher than others (Table 2). In another study conducted on the fatty acids of *Cladophora fracta*, oleic acid was found to be 46% and Palmitic acid was found to be 15.6%. Palmitoleic acid was found to be 1.54% (Karan and Erenler, 2018). In the study of Pabuçcu et al., (2018), among the unsaturated fatty acids of *C. fracta*, Oleic acid was found to be 9.77% and linoleic acid was 1.68%.

Palmitic acid in CFI was found to be higher than *C. fracta*, while oleic acid was found to be lower. Palmitoleic acid was very high in CFI, while it was to be found low in *C. fracta*. High levels of palmitoleic acid in CFI indicate that its anti-cancer properties may be high (Itoa et al., 1982). Vitamin C (Ascorbic acid) is an important molecule that supports the antioxidant system in the body and it also increases the body's immunity. This vitamin also acts as a cofactor in enzymatic reactions (Padayatty et al., 2003). In vitamin analysis of CFI, vitamin C was found to be relatively high at 39.03 mg/kg (Table 2).

Vitamin E is an important fat-soluble vitamin that prevents many types of cancer. It acts in the rapid regeneration of cells, rapid healing of wounds and removal of toxins from the body. Toxic substances accumulated in the body due to both radiation and drugs are removed from the body with the help of vitamin E (Annette et al., 2019). In vitamin analysis of CFI, vitamin E was found to be 5.19 mg/kg (Table 2). Vitamin A is a vitamin that improves the quality of nutrition and is usually found in higher proportions in organisms living in aquatic environments. This vitamin strengthens the immune system and helps regulate cell function. It is also a biomarker for child development (Tanumihardjo, 2011). In the vitamin analysis of CFI, vitamin A was found to be 19.25 mg/kg (Table 2).

CONCLUSION

In the study, it was found that CFI has several similarities with close species in some characteristics, but it also has some unique characteristics. As a result of the characteristics examined, CFI is a pharmaceutically important organism and it needs to be examined in a more detailed way in the future.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Scientific Research Projects Coordinator of Karabük University. 'Project Number: KBÜBAP-17-DS-173'.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Akköz, C., Arslan, D., Ünver, A., Özcan, M.M.B., & Yılmaz, B. (2009). Chemical Composition, Total Phenolic and Mineral Contents of *Enteromorpha Intestinalis* (L.) Kütz. and *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. Seaweeds. *Journal of Food Biochemistry*, 35, 513–523. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4514.2010.00399.x>.
- Andersen, R.A. (2005). *Algal Culturing Techniques*. Elsevier Academic Press, Boston.

- Annette, A., Ajoe, J.K., Tom, S., & Jawahar, L.M. (2019). Vitamin E and its anticancer effects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59, 2831-2838. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1474169>.
- Baytaşoğlu, H., & Başusta, N. (2014). Deniz Canlılarının Tıp ve Eczacılık Alanlarında Kullanılması. *Yunus Araştırma Bülteni*, 2, 71-80. <https://doi.org/10.17693/yunusae.v15i21956.235767>.
- Burtis, C.A., & Ashwood, E.R. (1999). *Tietz Textbook of Clinical Chemistry, Third Edition*. W.B. Saunders Company Press, Philadelphia.
- Elmastaş, M., & Gulcin, I. (2006). A study on the in vitro antioxidant activity of juniper (*Juniperus communis* L.) fruit extracts. *Analytical Letters*, 39, 47-65. <https://doi.org/10.1080/00032710500423385>.
- Gökpinar, Ş., Koray, T., Akçiçek, E., Göksan, T., & Durmaz, Y. (2006). Algal Antioksidanlar. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 23, 85-89.
- Göksan, T., Durmaz, Y., & Gökpinar, Ş. (2003). Effects of Light Path Lengths and Initial Culture Density on The Cultivation of *Chaetoceros Muelleri*. *Aquaculture*, 217, 431-436.
- Guiry, M.D., & Guiry, G.M. (2021). *AlgaeBase*. National University of Ireland, Galway. Available from <http://www.algaebase.org> (accessed: 20 July 2021).
- Günel-Koroğlu, D., Süyünç, G., Yıldırım, R., & Turan, S. (2021). Antioxidant Potential of Some Fruit Extracts Prepared with Different Solvents. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(2): 1127-1139. <https://doi.org/10.21597/jist.75386>
- Hoek, C.V.D. (1963). Revision of the European species of *Cladophora*. *Brill Academic Publishers*, Leiden.
- Itoa, H., Kasamab, K., Narusec, S., & Shimurad, K. (1982). Antitumor effect of palmitoleic acid on Ehrlich ascites tumor. *Cancer Letters*, 17, 197-203.
- Karan, T., & Erenler, R. (2018). Fatty acid constituents and anticancer activity of *Cladophora fracta* (OF Müller ex Vahl) Kützinger. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, October 17, 1977-1982. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v17i10.12>.
- Kartal, M., Orhan, I., Mahmud, A.A., Şenol, F.S., Atici, T., & Şener, B. (2009). Antioxidant and anticholinesterase assets and liquid chromatography-mass spectrometry peface of various freshwater and marine macroalgae. *Pharmacognosy Magazine*, 5, 291-297. <https://doi.org/10.4103/0973-1296.58147>.
- Krish, S., & Das, A. (2014). In-vitro bioactivity of marine seaweed, *Cladophora rupestris*. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 5, 898-908. <http://dx.doi.org/10.22376/ijpbs.2019.10.1.p1-12>.
- Lezcano, V., Fernández, C., Parodi, E.R., & Morelli, S. (2018). Antitumor and antioxidant activity of the freshwater macroalga *Cladophora surera*. *Journal of Applied Phycology*, 1-9. <http://doi.org/10.1007/s10811-018-1422-5>.
- Lobban, C.S., Chapman, D.J., & Kremer, B.P. (1988). *Experimental Phycology A Laboratory Manual*. *Chambridge University Press*, Chambridge.
- Liyana-Pathirana, C.M., & Shahidi, F. (2005). Antioxidant activity of commercial soft and hard wheat (*Triticum aestivum* L.) as affected by gastric pH conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 6, 2433-40. <https://doi.org/10.1021/jf049320i>
- Lund, J.W.G. (2002). *The Freshwater Algal Flora of the British Isles*. *Cambridge University Press*, Chambridge.
- Michalak, I., & Chojnacka, K. (2015). Algae as production systems of bioactive compounds. *Engineering Life Science*, 15, 160–176. <https://doi.org/10.1002/elsc.201400191>.

- Moreno, P., & Salvadó, V. (2000). Determination of eight water- and fat-soluble vitamins in multi-vitamin pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 870, 207–215. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(99\)01021-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(99)01021-3).
- Nurjanah, A.A., Rahmadhani, A., & Seulalae, A.V. (2021). Antioxidant activity and combination characteristics of filtrates and *Sargassum polycystum* seaweed salt residue. *Kuwait Journal of Sciences*, 1-12.
- Oyaizu, M. (1986). Studies on products of browning reaction-antioxidative activities of products browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition*, 44, 307-315.
- Pabuçcu, K., Yılmaz, N., Şahin, F., Bayrak, Ö.F., Canpolat, E., & Demiriz Yücer, T. (2018). The Comparisons of Fatty Acid Composition in Some Marine and Freshwater Algae. *Wulfenia Journal*, 25, 40-47.
- Padayatty, S.J., Katz, A., Wang, Y., Eck, P., Kwon, O., Lee, J.H., Chen, S., Corpe, C., Dutta, A., Dutta, S.K., & Levine, M. (2003). Vitamin C as an Antioxidant: Evaluation of Its Role in Disease Prevention. *Journal of the American College of Nutrition*, 22, 18-35. <https://doi.org/10.1080/07315724.2003.10719272>
- Paquot, C. (1979). Standarts methods for analysis of oils, fats and derivatives 6th edition. *Oxford Pergamon Press*, Oxford.
- Prescott, G. W. (1970). *Algae of The Western Great Lakes Area*, WM.C. Brown Company Publishers, USA
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26, 1231–1237. [https://doi.org/10.1016/s0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/s0891-5849(98)00315-3)
- Rose, P.D., Brady, D., Letebele, B., & Duncan, J.R. (1994). Bioaccumulation of Metals by *Scenedesmus*, *Selenastrum* and *Chlorella* algae. *Water SA*, 20, 213-218.
- Tanumihardjo, S.A. (2011). Vitamin A: biomarkers of nutrition for development. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 94, 658-665. <https://doi.org/10.3945/ajcn.110.005777>
- Zbakh, H., Chiheb, I., Motilva, V., & Riadi, H. (2014). Antibacterial, cytotoxic and antioxidant potentials of *Cladophora prolifera* (Roth) Kutzing collected from the Mediterranean coast of Morocco. *American Journal of Phytomedicine and Clinical Therapeutics*, 2, 1187-1199.

To Cite: Karagöz, Y & Karagöz, K. (2024). Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 96-106.

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

Yalçın KARAGÖZ^{1*}, Kenan KARAGÖZ²

Highlights:

- *Ranunculus kotschy* was identified using molecular techniques
- Extract fractions of *Ranunculus kotschy* were found to be effective against pathogenic bacteria including multidrug resistant *Acinetobacter baumannii*
- The active fraction was analysed in LC-QTOF-MS system and syringic acid was found to be the main component

ABSTRACT:

Emergence of multi-drug-resistant bacteria poses an imminent and clear threat to human health. *Acinetobacter baumannii* is such an organism, which may cause up to 40% mortality due to bacteremia. *Ranunculus kotschy*, a widespread herb, is utilized in Türkiye for treatment of rheumatism, leg pain and bruises in folk medicine, and also consumed as food. Molecular identification of *Ranunculus kotschy* was performed using ITS1 partial sequence, 5.8S and ITS2 partial sequence. Phylogenetic analyses of the plant were conducted. The plant sample was extracted and fractionated using activity guided fractionation to yield an active fraction (RK4A). RK4A was analysed using LC-QTOF-MS and the presence of syringic acid in RK4A was revealed. The antimicrobial effects of RK4A and syringic acid against multi-drug-resistant *Acinetobacter baumannii*, as well as other pathogens, namely *Klebsiella pneumonia*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis*, were screened in broth media. Minimum inhibitory concentration (MIC) values were determined using microdilution method. Our results revealed that RK4A and syringic acid inhibited growth of all tested bacteria in broth. The MIC values of RK4A against *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Staphylococcus aureus*, and *Enterococcus faecalis* were 500, 62.5, 31.25, 125 and 15.525 µg/ml, respectively. The MIC values of syringic acid against *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Staphylococcus aureus*, and *Enterococcus faecalis* were 1000, 62.5, 62.5, 125 and 31.25 µg/ml, respectively. Our results suggest that *Ranunculus kotschy* and syringic acid may provide alternatives in the treatment of infections caused by *A. baumannii* and other multidrug-resistant bacteria. Further research is needed in order to discover action mechanisms of the reported antimicrobial effects and enhance the observed effects of RK4A and syringic acid.

Keywords:

- *Ranunculus kotschy*
- Syringic acid
- Antimicrobial effect
- Multidrug-resistant bacteria
- *Acinetobacter baumannii*

^{1*}Yalçın KARAGÖZ ([Orcid ID: 0000-0002-4835-4508](https://orcid.org/0000-0002-4835-4508)) Agri Ibrahim Cecen University Faculty of Pharmacy Department of Pharmaceutical Botany, Agri, Türkiye

² Kenan KARAGÖZ ([Orcid ID: 0000-0003-1908-5836](https://orcid.org/0000-0003-1908-5836)), Agri Ibrahim Cecen University Faculty of Science and Letters, Department of Molecular Biology and Genetics, Agri, Türkiye

*Corresponding Author: Yalçın KARAGÖZ, e-mail: ykaragoz@agri.edu.tr

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria**INTRODUCTION**

The uncontrolled use of antibiotics in the latter half of the 20th century led to the development of antibiotic-resistant bacteria. Despite efforts to create new antibiotics to prevent resistance, bacteria continued to evolve and develop additional defence mechanisms against every new antibiotic. As a result, the emergence of "super bacteria" that can withstand multiple classes of antibiotics has become a serious threat to humanity (WHO, 2017). Meanwhile, the major pharmaceutical companies' contribution to antibiotic development is decreasing annually, with some closing their antibiotic development departments entirely (Spellberg et al., 2004). Given the current circumstances, smaller organizations and research teams must take on the task of exploring and discovering novel forms of antibiotics.

Acinetobacter baumannii (*A. baumannii*) is a Gram-negative bacterium that can cause hospital-acquired infections (Durante-Mangoni & Zarrilli, 2011; Nowak & Paluchowska, 2016). It is an important opportunistic pathogen that can colonize many parts of the body and occur on body parts as a transient or a regular flora member (Neethu et al., 2018). *A. baumannii* can cause many types of infections like bacteremia, pneumonia, meningitis, and wound infections (Sebeny et al., 2008). The mortality rate can be up to 40% in bacteremia due to *A. baumannii* (Esterly et al., 2011). It is also one of the most significant multi-drug-resistant bacteria (Manchanda et al., 2010). The pathogen was considered one of the focus organisms implicated in antimicrobial resistance by the World Health Organisation (WHO) (Kaka & Senbadejo, 2020; WHO, 2017). *A. baumannii* is capable of thriving in different low-nutrient environments. Furthermore, it has developed resistance against several antibiotics, such as beta-lactams, lincosamides, glycopeptides, and macrolides (Nowak & Paluchowska, 2016). It can use various mechanisms like the production of beta-lactamase and other antibiotic-modifying enzymes, efflux pump, and target site modifications of antibiotics (Lee et al., 2017).

Plants are a remarkable resource for discovering novel active compounds (Asadi-Samani et al., 2017; Kalantari et al., 2007). Due to their richness in bioactive content, fewer side effects and less toxicity to tissues, plants have always been of interest to researchers, and discovering new active compounds from plants has always been a fundamental strategy for treating infectious diseases (LisBalchin & Deans, 1997).

Ranunculaceae plants are likewise promising in terms of bioactive substances. Ranunculaceae is a big family. It is known to include around 2500 species (Fostok et al., 2009). There are 94 taxa belonging to this family in Türkiye, and 19 of them are endemic (Davis et al., 1988). Fresh Ranunculaceae plants are poisonous, but heat or drying removes the poison (Terzioglu et al., 2008). Previous studies reported some *Ranunculus* species to possess antimicrobial activity (Atcı & Karagöz, 2018; Bazzaz & Haririzadeh, 2003; Bhatti et al., 2015; Rasool et al., 2014; Terzioglu et al., 2008).

As far as we know, however, there is no record of the antimicrobial activity of *Ranunculus kotschy*, the annual wild plant. The plant can cause dermatitis in some cases (Kadı et al., 2021; Omer et al., 2011) and is used in the treatment of rheumatism, leg pain and bruises in folk medicine (Karakaya et al., 2019). *Ranunculus kotschy* is also consumed as food in Türkiye (Kaval et al., 2015).

This study aimed to investigate the inhibitory effects of *Ranunculus kotschy* extracts on multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii* along with other important pathogens, namely *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis*.

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria**MATERIALS AND METHODS****Plant Material**

Ranunculus kotschy samples were collected from Ağrı province Eleşkirt district Aydıntepe village (39 ° 49'57.4 "N 42 ° 25'13.6" E) in May 2020. Two individual samples were put aside for identification and the herbarium. The remaining samples were cut into small pieces and used for extraction. The plant was identified according to Davis et al (1975, 1988). A voucher specimen is kept in the personal collection of YK with accession number YK-2020-01.

Solvents and Media

All solvents used in our study were of analytical purity (> 99%) and purchased from TEKKİM (Istanbul, Türkiye). Complex media and other chemicals were purchased from the Merck.

Bacteria

Multidrug resistant *Acinetobacter baumannii* was isolated from soil. The strain was identified by 16S rDNA sequence analysis and deposited to GenBank with OP115876 accession number. The strain was fully resistant to tetracycline, kanamycin, penicillin G and cefotaxime additionally resistant to meropenem according to CLSI recommendation. *Klebsiella pneumonia* ATCC 700603, *Escherichia coli* ATCC 35218, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 and *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 were also used for antimicrobial susceptibility tests.

Molecular Identification of Plant

ITS region was used for molecular identification. The ITS region (ITS1 partial sequence, 5.8S and ITS2 partial sequence) was amplified by 17SE and 26SE primers (Sun et al., 1994). Genomic DNA was extracted from 30 mg dried plant tissue by DNeasy Plant Mini Kit (Qiagen, Germany). PCR reactions were made according to previously established procedures (Cires et al., 2012). Briefly; 50 µL of reaction mixture, containing 50 ng of template DNA, 5 µL of 10X reaction buffer, 2.5 mM MgCl₂, 0.2 mM dNTPs, 1 U Taq DNA polymerase (Sigma) and 0.08 µM each of primers, was run in thermocycler. DNA was amplified following conditions; initial denaturing at 94°C for 5 min, 40 cycles of denaturing at 94°C for 1 min, 56°C for 1 min and extension at 72°C for 1 min, and a final extension step at 72°C for 10 min. After the amplification, PCR products were run in 1,5 % agarose gel to check amplification and quality. Then products sequenced by BM Labosis (Ankara / Turkey). Assembling and editing of sequence data were performed via BioEdit program version 7.2. Then the sequence data were compared with the relevant data in the NCBI database (National Centre for Biotechnology Information) using the blast algorithm.

Phylogenetic Analysis

The ITS region was used for phylogenetic analysis. The analysis was performed with *Ranunculus kotschy* (RK) and some other *Ranunculus* spp. *Berberis montana* and *Berberis polyodonta* were used as out group. Sequence data of out group and the other *Ranunculus* spp. were obtained from GenBank (NCBI). All the sequence data were aligned using Clustal W algorithm. Then Phylogenetic analysis were performed. The evolutionary history was deduced using the Neighbor-Joining method (Saitou & Nei, 1987). The percentage of replicate trees in which the associated taxa clustered together in the bootstrap test (1000 replicates) are shown next to the branches (Felsenstein, 1985). Branches corresponding to partitions reproduced in less than 70% bootstrap replicates are collapsed. The evolutionary distances were computed using the Maximum Composite Likelihood method (Tamura et al., 2004) and are in the

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

units of the number of base substitutions per site. This analysis involved 60 nucleotide sequences. All ambiguous positions were removed for each sequence pair. Evolutionary analyses were conducted in MEGA X (Kumar et al., 2018).

Extraction and Fractionation

Fresh *Ranunculus kotschy* sample (leaves and flowers, 300 g) was extracted with boiling water in a reflux cooling system for 12 hours with the occasional water addition. The extract was filtered through a Buchner funnel (porosity 3) and evaporated in a rotary evaporator under reduced pressure to give a dark green-brown paste. The resulting paste was extracted with methanol and filtered. The methanol-soluble filtrate was labelled as RKM and the methanol-insoluble residue as RKW. The RKM was rotary evaporator dried and dissolved in minimal methanol. This solution was treated with excess acetone, which formed a brown precipitate. This precipitate was labelled as RKMP. The acetone-rich solution obtained after filtration, labelled as RKMA, was treated with excess ethyl acetate to give a yellow-brown oily phase, which was labelled RKO. The filtrate was dried and marked as RK2A. RK2A was dissolved in minimal acetone, and a few drops of ethyl acetate were added. The precipitated part was marked as RK3A, the solution as RK3E. After repeating the process once more, the resulting residue was labelled RK4A and the solution as RK4E. After each separation, obtained fractions underwent antimicrobial activity tests, and the active part the subsequent separation process. Figure 1 presents the general summary of the study design and antimicrobial activity test results.

Antimicrobial Susceptibility Tests**Broth test**

Antimicrobial effects of the extract and antibiotics were directly tested in broth culture. The extract and antibiotics including penicillin G, tetracycline, kanamycin, cefotaxime and meropenem were dissolved in 25% DMSO and inoculated to Mueller Hinton broth (Merck 110293) medium at the concentration of 2 mg/ml. Bacteria were presently inoculated to broth medium and zero-point bacteria number were counted (at $\sim 10^5$ CFU /ml concentration) by serial dilutions. Then tubes incubated at 37 °C for 16 h. After the incubation alive bacteria number were counted via serial dilutions in three replicates and recorded as average. Non-inoculated medium, sterile distilled water and 25% DMSO (final concentration %1,25) were used as control. After effective compound determination, syringic acid was also tested in same way.

MIC test

Microdilution method (Sahin et al., 2003) was used for determination the MIC (Minimal inhibitory concentration) value of the components effective against to multi drug resistant *A. baumannii*. Consecutive wells containing extract, syringic acid and meropenem at the concentration range of 7,8 to 1000 µg/ml was prepared in Mueller Hinton broth. Then, bacterial suspensions at the final concentration of $\sim 10^5$ CFU / ml were added to each well and total volume reached 200 µl. The plate was covered with a sterile plate sealer. The contents of each well were mixed on a microtiter plate shaker at 150 rpm for 20 s then incubated at 37 °C for 16 h. %25 DMSO (final concentration %1,25), sterile distilled water and non-inoculated medium were used as control All tests were repeated three times. MIC was defined as the lowest concentration of the extract or antibiotics to inhibit the growth of microorganisms.

LC-QTOF-MS Analysis

The active fractions (RK4A and RK4E) were further analysed with Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS Mass spectrometer equipped with ZORBAX Eclipse Plus C-18 (2.1x50mm, 1.8 Micron)

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

column. Conditions were Solvent A 100% methanol, Solvent B 0.1% trifluoro acid (TFA) in water; flow rate 1 ml/min. Gradient was 30% A %70 B for 2 minutes, 40% A 60% B for 5 minutes, 50% A 50% B for 5 minutes, 60% A 40% B for 5 minutes and 70% A 30% B for 15 minutes. Column temperature was 40 °C. Samples were analysed with both positive and negative ionisations.

RESULTS AND DISCUSSION

Extraction and fractionation

Figure 1 summarizes extraction and fractionation results

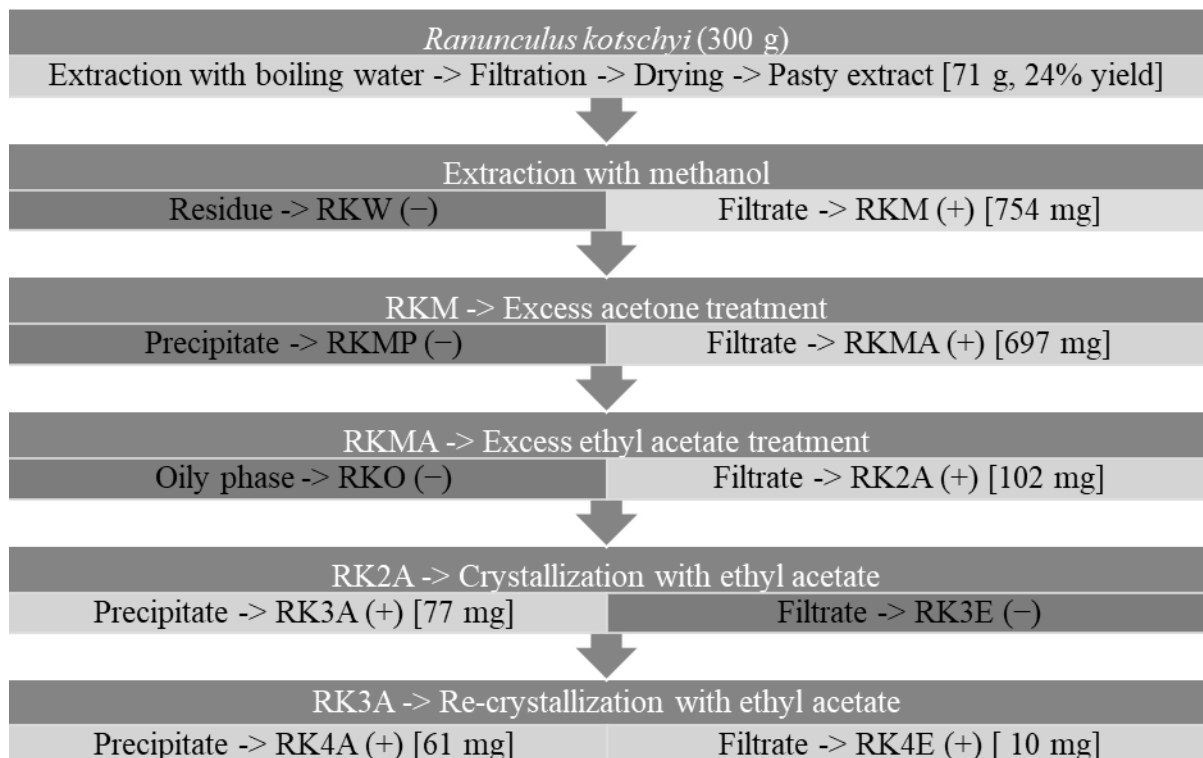


Figure 1. General study design, extraction and fractionation and antimicrobial test results. (-): antimicrobial activity absent, (+) antimicrobial activity present

Molecular Identification of Plant

In length of 596 bp ITS region (ITS1 partial sequence, 5.8S and ITS2 partial sequence) sequence data of RK were analysed with NCBI blast algorithm. According to the result our sequence data showed 98.83% similarity with *Ranunculus kotschy*. Sequence data were deposited to GenBank with MW989738 accession number.

Phylogenetic Analysis

Totally 60 sequence data belong to genus *Ranunculus*, were analysed. According to phylogenetic analyses our sample was located on the same branch with two other *Ranunculus kotschy*. Phylogenetic three were presented in Figure 2. Accession numbers of the sequences were given in brackets.

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

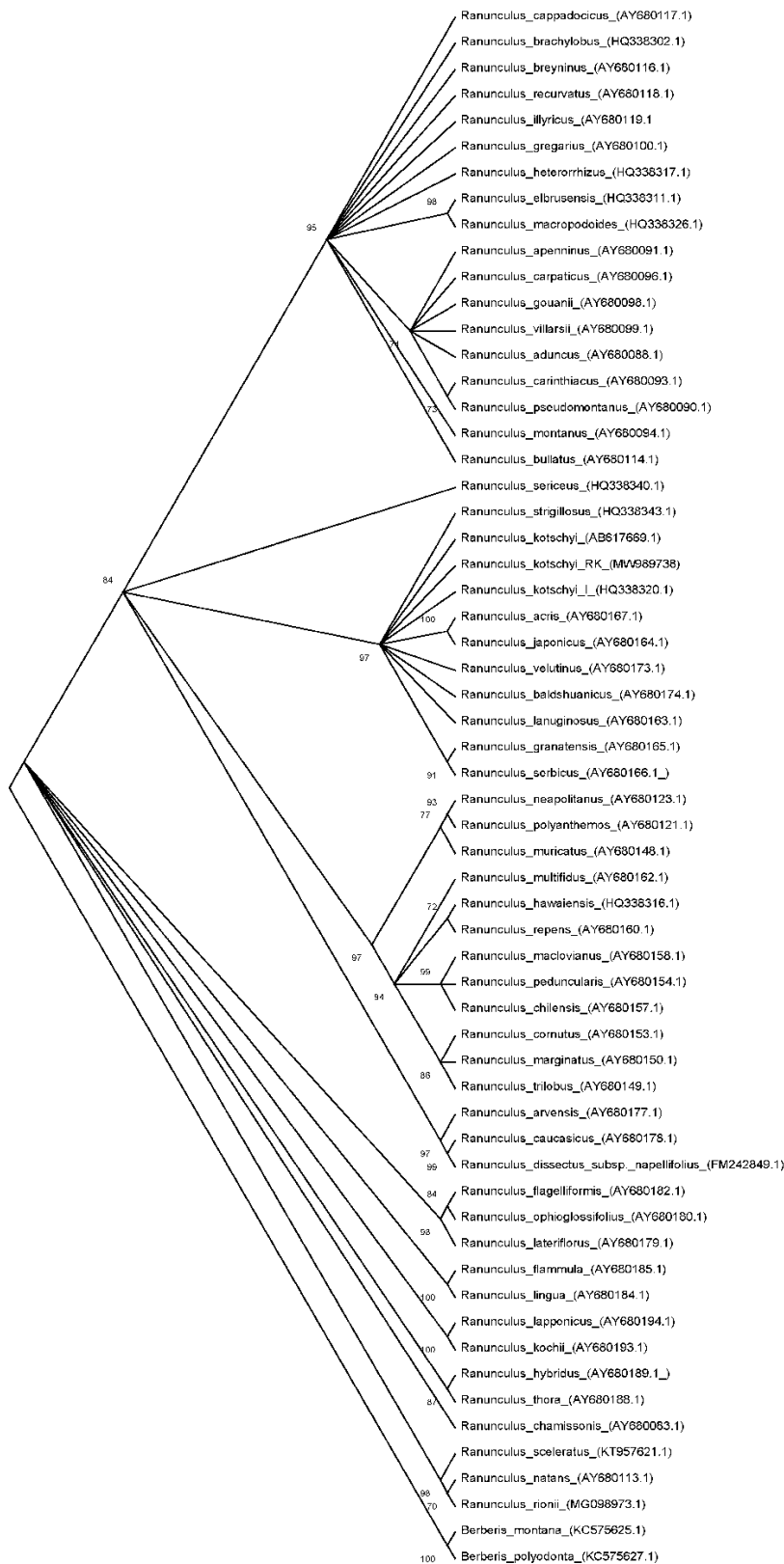


Figure 2. Phylogenetic tree of the *Ranunculus* species

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

LC-QTOF-MS Analysis

LC-QTOF-MS results are presented in Table 3. RK4A and RK4E both contained a major compound with m/z 197.04549 in negative ionisation mode. It was the most abundant compound in both fractions. The instrument library gave a putative formula of C₉H₁₀O₅ for this compound. This corresponds to a widespread plant metabolite syringic acid, which was purchased and utilized for antimicrobial susceptibility tests. Positive ionisation mode gave no significant results (i.e. database score [similarity per cent] over 85) for both fractions.

Table 3. LC/MS analysis results. (+): present, (—): absent

Retention time (min)	m/z	Ion	Suggested Formula	RK4A	RK4E
1.43	197.04549	(M-H)-	C ₉ H ₁₀ O ₅	+	+
1.82	311.07754	(M+CH ₃ COO)-	C ₁₂ H ₁₂ O ₆	+	—
1.88	507.11638	(M-H)-	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₃	—	+
3.55	115.00374	(M-H)-	C ₄ H ₄ O ₄	+	+

Antimicrobial Susceptibility Tests

According to broth test results; in the presence of kanamycin, ceftriaxone and meropenem at 2 mg/ml concentrations, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *S. aureus* and *E. faecalis* strains completely lost their viability. While *E. coli*, *S. aureus* and *E. faecalis* completely lost their viability, *K. pneumoniae* partially survived in the presence of tetracycline at the same concentration. Penicillin G couldn't inhibit growth of *E. coli* and *K. pneumoniae* strains. Additionally, *S. aureus* and *E. faecalis* partially survived in the presence of Penicillin G.

Growth of multidrug resistant *A. baumannii* was not inhibited by common antibiotics except meropenem. In the presence of the other antibiotics *A. baumannii* growth reached substantial amounts. Extract of *Ranunculus kotschy* and syringic acid also fully inhibited growth of the bacteria. Additionally, all the bacteria including multi drug resistant *A. baumannii* completely lost their viability in the presence of extract and syringic acid at 2 mg/ml concentrations. Results were summarized in Table 1.

Table 1. Antimicrobial effect of the antibiotics, *Ranunculus kotschy* extract and syringic acid on bacteria

	Penicillin G	Tetracycline	Kanamycin	Ceftriaxone	Meropenem	RK4A	Syringic acid	Control	DMSO	
	Zero point	16 Hours Later								
<i>A. baumannii</i>	1.40E+05	1.55E+08	5.60E+07	3.25E+07	2.00E+06	NVB	NBV	NBV	4.6E+09	4.25E+09
<i>E. coli</i>	5.40E+05	3.40E+07	NVB	NVB	NVB	NVB	NVB	NVB	4.8E+09	3.90E+09
<i>K. pneumoniae</i>	4.60E+05	1.40E+08	2.15E+03	NVB	NVB	NVB	NVB	NVB	1.15E+09	1.05E+09
<i>S. aureus</i>	3.20E+05	5.00E+04	NVB	NVB	NVB	NVB	NVB	NVB	7.50E+08	5.10E+08
<i>E. faecalis</i>	4.00E+05	5.50E+04	NVB	NVB	NVB	NVB	NVB	NVB	2.8E+09	2.33E+09

NVB: no visible colony in the 10⁰ dilution

According to MIC test results; meropenem inhibited tested bacteria in the range of < 7.8 to 62.50 µg/ml concentrations. While RK4A inhibited the microbial growth in the range of 15.625 to 500 µg/ml concentrations, syringic acid inhibited growth of the microorganisms in the range of 31.25 to 1000 µg/ml

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

concentrations. DMSO did not affect microbial growth and no growth was observed in sterile control. Results were summarized in Table 2.

Table 2. MIC ($\mu\text{g/ml}$) value of the meropenem, *Ranunculus kotschy* extract and syringic acid

	Meropenem	RK4A	Syringic acid
<i>A. baumannii</i>	62.50	500	1000
<i>E. coli</i>	< 7.80	62.50	62.50
<i>K. pneumoniae</i>	< 7.80	31.25	62.50
<i>S. aureus</i>	15.625	125	125
<i>E. faecalis</i>	< 7.80	15.525	31.25

Resistance to antibiotics is one of the most important health problems. Microorganisms are constantly developing resistance to different antibiotics owing to their adaptation skills and resistance mechanisms. Horizontal gene transfer also facilitates the rapid spread of this resistance among bacteria. Because of this, multi-drug-resistant bacteria emerge. Researchers are constantly working to discover or develop new antimicrobial compounds to deal with this problem.

Plants are one of the most important sources for the detection of new antimicrobial compounds. Much interest is focused on this subject (Chen et al., 2022; Maric et al., 2023; Vijay et al., 2023). Members of the genus *Ranunculus* are also a source for the development of new antimicrobial components. The antimicrobial activities of *Ranunculus* members have been demonstrated in different studies. In a former study, researchers tested the effects of *R. constantinopolitanus* and *R. arvensis* essential oils against various bacteria. The MIC of *R. constantinopolitanus* essential oil was 10 $\mu\text{g/ml}$ for *S. aureus* and *E. faecalis*, and MIC of *R. arvensis* was 8 $\mu\text{g/ml}$ for the same bacteria (Terzioglu et al., 2008). The same study also revealed that essential oils did not inhibit *E. coli* and *K. pneumoniae* at 300 and 400 $\mu\text{g/ml}$ concentrations. In another study, *R. sericeus* extracts were tested against various bacteria. Methanol extract MICs were recorded as 1250 and 625 $\mu\text{g/ml}$ and acetone extract MICs were recorded as 1250 and 312.5 $\mu\text{g/ml}$ for *S. aureus* and *E. faecalis*, respectively (Atcı & Karagöz, 2018). In the present study, lower MIC values were obtained from *Ranunculus kotschy* RK4A extract and syringic acid against *S. aureus* and *E. faecalis*. Additionally, *E. coli* and *K. pneumoniae* were inhibited by both RK4A extract and syringic acid in the range of 31.25 to 62.50 $\mu\text{g/ml}$ concentrations.

A. baumannii is a problematic pathogen because of its multi-drug-resistant strains. As stated earlier, it is on the WHO list of dangerous pathogens and WHO encourages the development of new antimicrobial components against this pathogen. In a former study MICs of carbapenems against standard and carbapenem-resistant *A. baumannii* were determined. MIC of meropenem for standard strain ATCC27853 was recorded as 0,25 $\mu\text{g/ml}$ and 64 $\mu\text{g/ml}$ for carbapenem-resistant *A. baumannii* strains (Ju et al., 2022). These findings reveal the dimensions of the danger. Moreover, considering that these strains can have multi-drug resistance, it will be realized that the danger is growing. Therefore; the discovery and development of new antimicrobial compounds play a key role in the treatment of infectious diseases.

Bagheri et al. (2019) tested *Bunium persicum* and *Rheum ribes* extracts against standard strain of *A. baumannii* ATCC747 and reported that extracts' MICs were 128 and 256 $\mu\text{g/ml}$, respectively. In another study, Miyasaki et al. (2013) tested some active substances from *Terminalia chebula* against multidrug resistant *A. baumannii*. MICs of the active components terchebulin, chebulagic acid, chebulinic

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

acid and corilagin were recorded as 500, 1000, 62.5 and 1000 µg/ml, respectively. In our study, RK4A and syringic acid inhibited the multi drug resistance *A. baumannii* in a hopeful value. MIC of RK4A was recorded as 500 µg/ml and MIC of syringic acid was recorded as 1000 µg/ml. The differences between MIC levels may be due to other ingredients in the crude extract. In a former study syringic acid was tested against methicillin resistant *S. aureus* and syringic acid inhibited the growth of methicillin resistant *S. aureus* (Manuja et al., 2013). In another study, researchers have stated that syringic acid was able to inhibit the growth of opportunistic pathogen *Cronobacter sakazakii* and they revealed that the inhibitory effect was stronger than thymol and eugenol (Frankova et al., 2014). Zaldivar & Ingram (1999) reported that syringic acid inhibited the growth of the *E. coli* LY01 strain.

CONCLUSION

Although there is some research on the antimicrobial effect of syringic acid, we believe more research is needed about this matter. As far as we know, there is no research on the antimicrobial effect of *Ranunculus kotschy* and the antimicrobial effect of syringic acid against multidrug-resistant *A. baumannii*. This study screened the antimicrobial effect of *Ranunculus kotschy* extract on different bacteria including multi-drug resistant *A. baumannii*. This study is important in terms of pioneering further research on developing new antimicrobial components against multi-drug-resistant *A. baumannii*. We believe future studies should aim to modify syringic acid or combine it with different compounds and make it more effective. This will offer an alternative in the treatment of infections caused by *A. baumannii* and other multidrug-resistant bacteria.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was partly funded by Agri Ibrahim Cecen University Scientific Research Projects Coordination Unit (AICU BAP, ECZF.19.002).

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

YK: Study design; manuscript preparation; collection, identification, extraction and fractionation of plant material, interpretation of LC-QTOF-MS results. KK: Isolation and identification of *Acinetobacter baumannii*; molecular identification of plant; conduction of all antimicrobial tests, preparation of manuscript.

REFERENCES

- Asadi-Samani, M., Moradi, M. T., Mahmoodnia, L., Alaei, S., Asadi-Samani, F., & Luther, T. (2017). Traditional uses of medicinal plants to prevent and treat diabetes; an updated review of ethnobotanical studies in Iran. *J Nephropathol*, 6(3), 118-125. doi:10.15171/jnp.2017.20
- Atcı, H., & Karagöz, Y. (2018). *Ranunculus sericeus* Banks & Sol. Extract Fractions Possess Antibacterial and Antifungal Activity. *Eastern Anatolian Journal of Science*, 4(1), 9-15.
- Bagheri, N., Safaei, N., Alebrahim-Dehkordy, E., Khaledi, M., Madmoli, M., & Ansaripour, S. (2019). In vitro antibacterial activity of *Bunium persicum* and *Rheum ribes* on *Acinetobacter baumannii*. *International Journal of Ayurvedic Medicine*, 10(1), 47-51.
- Bazzaz, B. S. F., & Haririzadeh, G. (2003). Screening of Iranian plants for antimicrobial activity. *Pharmaceutical Biology*, 41(8), 573-583. doi:10.1080/13880200390501488
- Bhatti, M. Z., Ali, A., Saeed, A., Saeed, A., & Malik, S. A. (2015). Antimicrobial, antitumor and brine shrimp lethality assay of *Ranunculus arvensis* L. extracts. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 28(3), 945-949.

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

- Chen, F., Wang, H. J., Lin, Z. X., Hu, J. H., Wu, Y. H., Shi, L. L., . . . Lin, S. Z. (2022). Enzymatic and non-enzymatic bioactive compounds, and antioxidant and antimicrobial activities of the extract from one selected wild berry (*Rubus coreanus*) as novel natural agent for food preservation. *Lwt-Food Science and Technology*, 171. doi:10.1016/j.lwt.2022.114133
- Cires, E., Cuesta, C., & Prieto, J. A. F. (2012). Molecular characterization of two natural hybrids from the Iberian Peninsula: *Ranunculus x luizetii* and *R. x peredae* (Ranunculaceae). *Biologia*, 67(5), 852-856. doi:10.2478/s11756-012-0075-0
- Davis, P. H., Cullen, J., & Coode, M. J. E. (1975). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Vol. 5). Edinburgh,: Edinburgh University Press.
- Davis, P. H., Cullen, J., & Coode, M. J. E. (1988). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Vol. 10). Edinburgh,: University Press.
- Durante-Mangoni, E., & Zarrilli, R. (2011). Global spread of drug-resistant *Acinetobacter baumannii*: molecular epidemiology and management of antimicrobial resistance. *Future Microbiology*, 6(4), 407-422. doi:10.2217/Fmb.11.23
- Esterly, J. S., Griffith, M., Qi, C., Malczynski, M., Postelnick, M. J., & Scheetz, M. H. (2011). Impact of Carbapenem Resistance and Receipt of Active Antimicrobial Therapy on Clinical Outcomes of *Acinetobacter baumannii* Bloodstream Infections. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 55(10), 4844-4849. doi:10.1128/Aac.01728-10
- Felsenstein, J. (1985). Confidence-Limits on Phylogenies - an Approach Using the Bootstrap. *Evolution*, 39(4), 783-791. doi:10.1111/j.1558-5646.1985.tb00420.x
- Fostok, S. F., Ezzeddine, R. A., Homaidan, F. R., Al-Saghir, J. A., Salloum, R. G., Saliba, N. A., & Talhouk, R. S. (2009). Interleukin-6 and Cyclooxygenase-2 downregulation by fatty-acid fractions of *Ranunculus constantinopolitanus*. *Bmc Complementary and Alternative Medicine*, 9. doi:10.1186/1472-6882-9-44
- Frankova, A., Marounek, M., Mozrova, V., Weber, J., Kloucek, P., & Lukesova, D. (2014). Antibacterial Activities of Plant-Derived Compounds and Essential Oils Toward *Cronobacter sakazakii* and *Cronobacter malonaticus*. *Foodborne Pathogens and Disease*, 11(10), 795-797. doi:10.1089/fpd.2014.1737
- Ju, Y. G., Lee, H. J., Yim, H. S., Lee, M. G., Sohn, J. W., & Yoon, Y. K. (2022). In vitro synergistic antimicrobial activity of a combination of meropenem, colistin, tigecycline, rifampin, and ceftolozane/tazobactam against carbapenem-resistant *Acinetobacter baumannii*. *Scientific Reports*, 12(1). doi:10.1038/s41598-022-11464-6
- Kadı, G., Durak, M. E., Öktem, B., Demircan, A., & Keleş, A. (2021). Phytocontact Dermatitis Due to *Ranunculus Kotschy* Boiss: Adverse Effect for Artralgia Treatment. *Archives of Current Medical Research*, 2(1), 62-64.
- Kaka, M., & Senbadejo, T. (2020). Exploring the potentials of *Acinetobacter baumannii* carbapenemase genes in the design of multi-epitope subunit vaccine using immunoinformatics approach. *International Journal of Infectious Diseases*, 101, 467-467. doi:10.1016/j.ijid.2020.09.1224
- Kalantari, H., Larki, A., & Latifi, S. (2007). The genotoxicity study of garlic and pasipy herbal drops by peripheral blood micronucleus test. *Acta Physiologica Hungarica*, 94(3), 261-266. doi:10.1556/APhysiol.94.2007.3.10
- Karakaya, S., Polat, A., Aksakal, Ö., Sümbüllü, Y. Z., & İncekara, Ü. (2019). Plants used in traditional medicine and other uses in South of Erzurum (Turkey): An ethnobotanical study. *Ethnobotany Research and Applications*, 18, 1-18.
- Kaval, I., Behçet, L., & Çakılcioglu, U. (2015). Survey of wild food plants for human consumption in Geçitli (Hakkari, Turkey). *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 14(2), 183-190.
- Kumar, S., Stecher, G., Li, M., Nnyaz, C., & Tamura, K. (2018). MEGA X: Molecular Evolutionary Genetics Analysis across Computing Platforms. *Molecular Biology and Evolution*, 35(6), 1547-1549. doi:10.1093/molbev/msy096
- Lee, C. R., Lee, J. H., Park, M., Park, K. S., Bae, I. K., Kim, Y. B., . . . Lee, S. H. (2017). Biology of *Acinetobacter baumannii*: Pathogenesis, Antibiotic Resistance Mechanisms, and Prospective Treatment Options. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 7. doi:10.3389/fcimb.2017.00055
- LisBalchin, M., & Deans, S. G. (1997). Bioactivity of selected plant essential oils against *Listeria monocytogenes*. *Journal of Applied Microbiology*, 82(6), 759-762. doi:10.1046/j.1365-2672.1997.00153.x
- Manchanda, V., Sanchaita, S., & Singh, N. P. (2010). Multidrug Resistant *Acinetobacter*. *Journal of Global Infectious Diseases*, 2(3), 291-304. doi:10.4103/0974-777x.68538
- Manuja, R., Sachdeva, S., Jain, A., & Chaudhary, J. (2013). A Comprehensive Review on Biological Activities of P-Hydroxy Benzoic Acid and Its Derivatives. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 22(2), 109-115.

Inhibitory Effect of *Ranunculus kotschy* Boiss. Extract on Multidrug Resistant *Acinetobacter baumannii* and Other Pathogenic Bacteria

- Maric, B., Abramovic, B., Ilic, N., Bodroza-Solarov, M., Pavlic, B., Oczkowski, M., . . . Teslic, N. (2023). UHPLC-Triple-TOF-MS Characterization, Antioxidant, Antimicrobial and Antiproliferative Activity of Raspberry (*Rubus idaeus* L.) Seed Extracts. *Foods*, 12(1). doi:10.3390/foods12010161
- Miyasaki, Y., Rabenstein, J. D., Rhea, J., Crouch, M. L., Mocek, U. M., Kittell, P. E., . . . Liu, G. Y. (2013). Isolation and Characterization of Antimicrobial Compounds in Plant Extracts against Multidrug-Resistant *Acinetobacter baumannii*. *Plos One*, 8(4). doi:10.1371/journal.pone.0061594
- Neethu, S., Midhun, S. J., Radhakrishnan, E. K., & Jyothis, M. (2018). Green synthesized silver nanoparticles by marine endophytic fungus *Penicillium polonicum* and its antibacterial efficacy against biofilm forming, multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii*. *Microbial Pathogenesis*, 116, 263-272. doi:10.1016/j.micpath.2018.01.033
- Nowak, P., & Paluchowska, P. (2016). *Acinetobacter baumannii*: biology and drug resistance - role of carbapenemases. *Folia Histochemica Et Cytobiologica*, 54(2), 61-74. doi:10.5603/FHC.a2016.0009
- Omer, C., Necmettin, A., Özkol Hatice, U., Serap, K. A., & Lütfi, B. (2011). Irritant contact dermatitis caused by *Ranunculus kotschy* Boiss in 6 cases. *Contact Dermatitis*, 64(3), 174-176. doi:10.1111/j.1600-0536.2010.01842.x
- Rasool, S., Ali, S., & Mughal, T. A. (2014). Antimicrobial and Synergistic Studies of *Ranunculus Muricatus* L. Against Some Indigenous Bacteria. *Pakistan Journal of Botany*, 46(1), 345-352.
- Sahin, F., Karaman, I., Gulluce, M., Ogutcu, H., Sengul, M., Adiguzel, A., . . . Kotan, R. (2003). Evaluation of antimicrobial activities of *Satureja hortensis* L. *Journal of Ethnopharmacology*, 87(1), 61-65. doi:10.1016/S0378-8741(03)00110-7
- Saitou, N., & Nei, M. (1987). The Neighbor-Joining Method - a New Method for Reconstructing Phylogenetic Trees. *Molecular Biology and Evolution*, 4(4), 406-425. doi:10.1093/oxfordjournals.molbev.a040454
- Sebeny, P. J., Riddle, M. S., & Petersen, K. (2008). *Acinetobacter baumannii* skin and soft-tissue infection associated with war trauma. *Clinical Infectious Diseases*, 47(4), 444-449. doi:10.1086/590568
- Spellberg, B., Powers, J. H., Brass, E. P., Miller, L. G., & Edwards, J. E. (2004). Trends in antimicrobial drug development: Implications for the future. *Clinical Infectious Diseases*, 38(9), 1279-1286. doi:10.1086/420937
- Sun, Y., Skinner, D. Z., Liang, G. H., & Hulbert, S. H. (1994). Phylogenetic Analysis of Sorghum and Related Taxa Using Internal Transcribed Spacers of Nuclear Ribosomal DNA. *Theoretical and Applied Genetics*, 89(1), 26-32. doi:10.1007/Bf00226978
- Tamura, K., Nei, M., & Kumar, S. (2004). Prospects for inferring very large phylogenies by using the neighbor-joining method. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(30), 11030-11035. doi:10.1073/pnas.0404206101
- Terzioglu, S., Yasar, A., Yayli, N., Yilmaz, N., Karaoglu, S., & Yayli, N. (2008). Antimicrobial activity and essential oil compositions of two *Ranunculus* species from Turkey: *R-constantinopolitanus* and *R-arvensis*. *Asian Journal of Chemistry*, 20(4), 3277-3283.
- Vijay, R., Drisya, V. M., Selta, D. R. F., Rathi, M. A., Gopalakrishnan, V., Alkhalifah, D. H. M., & Hozzein, W. N. (2023). Synthesis and characterization of silver nanomaterial from aqueous extract of *Commelina forskoalii* and its potential antimicrobial activity against Gram negative pathogens. *Journal of King Saud University Science*, 35(1). doi:10.1016/j.jksus.2022.102373
- WHO. (2017). WHO publishes list of bacteria for which new antibiotics are urgently needed. Retrieved from <https://www.who.int/news/item/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed>
- Zaldivar, J., & Ingram, L. O. (1999). Effect of organic acids on the growth and fermentation of ethanologenic *Escherichia coli* LY01. *Biotechnology and Bioengineering*, 66(4), 203-210. doi:10.1002/(Sici)1097-0290(1999)66:4<203::Aid-Bit1>3.0.Co;2-#.

To Cite: İpek, P., Baran, M. F., Hatipoğlu, A. & Baran, A. (2024). Anticancer Activities of Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles (ZnONPs) using *Mentha longifolia* L. Leaf Extract. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 107-114.

Anticancer Activities of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnONPs) Synthesized from *Mentha longifolia* L. Leaf Extract

Polat İPEK¹, Mehmet Fırat BARAN², Abdulkerim HATİPOĞLU^{3*}, Ayşe BARAN⁴

Highlights:

- Green synthesis
- Metal nanoparticles
- Cancer cells inhibition

Keywords:

- Cytotoxic potential
- *Mentha longifolia* L.
- Zinc oxide nanoparticles
- MTT
- HCT-116
- OVCAR-3

ABSTRACT:

Recently, there has been a remarkable increase in cancer and cancer-related deaths. In this study, the impacts of zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) produced from the aqueous leaf extract of *Mentha longifolia* L. (ML) on ovary adenocarcinoma (OVCAR-3), colorectal carcinoma (HCT-116), and healthy retinal pigment epithelial cell (RPE-1) lines were investigated. The MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) test was performed to discover its antiproliferative properties. As a result of the application of ML-ZnONPs on RPE-1, OVCAR-3, and HCT-116 cell lines at doses ($\mu\text{g/mL}$) of 250, 500, and 1000 for 24 hours, the viability rates (%) in the cell lines were 18.73-30.56, 21.98-28.76, and 27.27-40.93, respectively. In the 48-hour application, the viability rates (%) of the same cells were between 29.51-46.83, 32.49-40.81, and 46.82-44.37, respectively. The MTT test revealed that ML-ZnONPs strongly suppressed the growth of RPE-1, OVCAR-3, and HCT-116 cell lines. The test showed that the effect of dose increase and time on the viability of both cancer cell lines was negative.

¹ Polat İPEK ([Orcid ID: 0000-0003-1756-9757](https://orcid.org/0000-0003-1756-9757)), Dicle University, Faculty of Veterinary Medicine, Department of Physiology, Diyarbakır, Türkiye

² Mehmet Fırat BARAN ([Orcid ID: 0000-0001-8133-6670](https://orcid.org/0000-0001-8133-6670)), Batman University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Food Processing, Batman, Türkiye

³ Abdulkerim HATİPOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-1487-1953](https://orcid.org/0000-0002-1487-1953)), Mardin Artuklu University, Faculty of Health Sciences, Department of Nutrition and Dietetics, Mardin, Türkiye

⁴ Ayşe BARAN ([Orcid ID: 0000-0002-2317-0489](https://orcid.org/0000-0002-2317-0489)), Malatya Turgut Özal University, Faculty of Health Sciences, Malatya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdulkerim HATİPOĞLU, e-mail: abdulkerimhatipoglu@artuklu.edu.tr

INTRODUCTION

Cancer, one of the most important reasons for mortality in the last quarter century, continues to threaten humanity (WHO, 2022). Chemotherapy, radiation, and hormone therapy are examples of cancer treatments that negatively affect the immunity of patients are applied (Johnson et al., 2018). As a result, research into the lethal effects of nanoparticles on cancer cells, which may be used as an alternative to current treatment approaches, has been increasing (Alyamani et al., 2021; Sabouri et al., 2021; İpek et al., 2023).

Chemical, physical, and biological processes are used to generate nanoparticles. The physical approach necessitates high temperatures and pressure, as well as a high cost and big space for machine installation. Toxic chemicals that are harmful to both nature and individuals are used in the chemical approach (Agarwal et al., 2017). As a result, low-cost, ecologically friendly, and green chemistry processes that do not use harmful chemicals have been used in the production of nanoparticles (Aktepe et al., 2022).

Nanoparticles such as gold (Hatipoğlu, 2021), silver (Baran et al., 2022), nickel (Uddin et al., 2021), platinum (Eltaweil et al., 2022), palladium (Arsiya et al., 2017), selenium (Baran et al., 2023), and zinc (Vijayakumar et al., 2018) have been synthesized from biological resources so far. The biological resources are mostly roots (Behravan et al., 2019), stems (Mahiuddin et al., 2020), flowers (Jamdagni et al., 2018), fruits (Baran et al., 2021) and leaves (Hatipoğlu et al., 2023), as well as microorganisms such as fungi (Vala, 2014), bacteria (Suba et al., 2021), and algae (Hassan et al., 2021).

Among the numerous nanoparticles, zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) have a special place owing to their easy and inexpensive production as well as their environmental friendliness (Agarwal et al., 2017). ZnONPs are versatile semiconductors with excellent thermal and chemical stability, exhibiting significant optical transparency, and luminescent properties in the UV-vis regions (Fakhari et al., 2019). Furthermore, ZnONPs are of great interest to researchers as agents that increase antimicrobial and antioxidant activity, targeted drug delivery, biosensors, drought tolerance and nutrient supply (Bandeira et al., 2020; Pillai et al., 2020).

Mentha longifolia L. (*M. longifolia*, ML) is a Lamiaceae family member with square-sectioned, finely hairy leaves up to 1.5 m long, leaves up to 90 mm long and 22 mm broad, tiny (5 mm long) flowers, rhizomatous, perennial, herbaceous, medicinal and an aromatic herb (Golparvar et al., 2017; Rezaeinia et al., 2019; Gharib et al., 2020; Patonay et al., 2021). This plant is also called puneh, punk, and wild mint (Saedi et al., 2014; Mükemre et al., 2016). *M. longifolia* shows a wide genetic diversity with 22 subspecies. Since its distribution covers western and central Asia, moderate and subtropical regions of Europe, northern and southern Africa, it is considered to be the leading familiar untamed mint classification in the world (Patonay et al., 2021). Its leaves or fresh shoots are usually utilized as a mint scent and as a condiment in salads and prepared meals (Golparvar et al., 2017). It is used as a food additive and medicinal agent in the treatment of *M. longifolia*, hypertension, cough, cold, asthma, sinusitis, and digestive disorders (Anwar et al., 2017). Furthermore, *M. longifolia* plant extracts and/or essential oils have multipurpose uses in the food, pharmaceutical and hygiene industries thanks to their antimicrobial, antioxidant, anticancer, antispasmodic, anti-inflammatory, and biopesticide activities (Mokaberinejad et al., 2012; Rezaeinia et al., 2019; Gharib et al., 2020; Ali et al., 2021).

The goal of this research was to assess the cytotoxic activities of ML-ZnONPs derived from *M. longifolia* aqueous leaf extract in an ecologically friendly way.

MATERIALS AND METHODS

Materials

M. longifolia used in the research was obtained from public bazaars in Diyarbakır (Turkiye). ZnSO₄.7H₂O salt was obtained from Sigma-Aldrich (USA).

To determine the cytotoxic effects of ML-ZnONPs on the cells, OVCAR-3 and HCT-116 cell lines obtained from the American Type Culture Collection (ATCC) and healthy RPE-1 cell lines were used. MTT used in cytotoxic studies was obtained from Merck (Germany). RPMI-1640 (Sigma-Aldrich, USA) was used as the medium for culturing cell lines.

Methods

Preparation of plant leaf extract

M. longifolia leaves were cautiously cleaned with distilled water and allowed to dry at room conditions. Using a laboratory grinder, the dried leaves were crushed into a fine powder. 20 grams of powder was boiled in 50 mL of deionized water and filtered through No. 1 Whatmann filter paper to make the extract. The filtrate was then kept in a refrigerator at +4 °C to be employed in the production of ZnONPs.

Biosynthesis of plant-compatible ZnONPs

A 50 mM aqueous zinc solution was produced from the solid form of ZnSO₄ for the biosynthesis of ZnONPs.7H₂O. 25 mL of extract was combined with 50 mM 10 mL of ZnSO₄.7H₂O solution and left to react at 65 °C for 4 hours. Following the observation of the color change, the resultant solution was centrifuged for 30 minutes (6000 rpm). The collected solid phase at the bottom was rinsed many times with distilled water. The prepared NPs were dried in an oven (80 °C/48 hours). The solid portion was then pulverized in a mortar. The synthesized nanoparticle was preserved for use in cytotoxic activity studies.

Cytotoxic activities of ML-ZnONPs via the MTT assay

All cell lines were grown in T75 culture flasks with RPMI-1640. Antibiotics (streptomycin and penicillin) were added to the culture media at 10% FBS and 100 U/mL, respectively. Cells were incubated at 37 °C in 5% CO₂ until they were 80-90% confluent. After incubation, the cells were extracted from the flasks using trypsins and counted using a hemocytometric technique. Each cell line counted was grown in 96-well microplates. ML-ZnONPs were introduced to the culture medium where the cells were situated at varied concentrations (1000, 500, and 250 g/mL), and interaction was monitored for 24 and 48 hours. Microplate wells were employed for control stages. The MTT test was done in the dark at the appropriate wavelength to assess changes in cell viability after the contact period. Using the test results, the concentration (IC₅₀) values at which the cells demonstrated 50% viability for ML-ZnONPs were determined using the GraphPad Prism 8 software (Kandemir and İpek, 2022).

The cytotoxic research was carried out at Dicle University's Faculty of Veterinary Medicine's Cell Culture Laboratory.

Statistical analysis

The study's data were assessed utilizing the SPSS software (IBM, 21.0). The statistical significance threshold was evaluated at P<0.05.

RESULTS AND DISCUSSION

MTT assay revealed that biogenic ZnONPs significantly inhibited the growth of RPE-1, OVCAR-3, and HCT-116 cell lines (Figures 1 and 2).

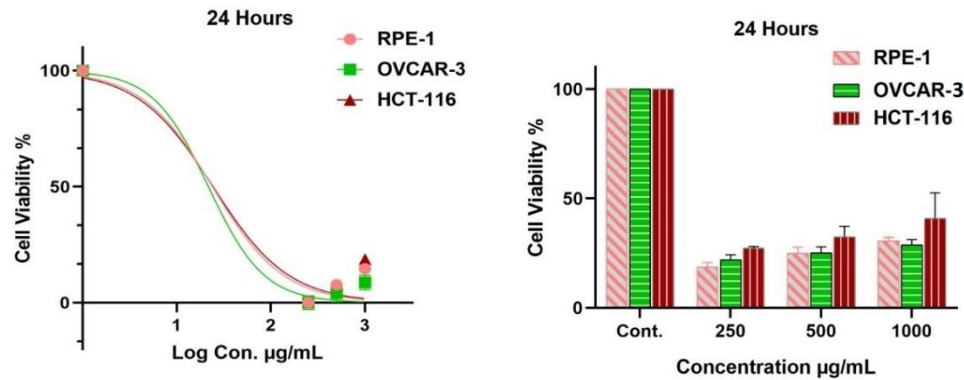


Figure 1. The half minimum inhibitory concentration (IC_{50}) results of ML-ZnONPs on OVCAR-3 (ovary adenocarcinoma), HCT-116 (colorectal carcinoma), and healthy RPE-1 (retinal pigment epithelial cell) cell lines at 24 hours

The application dose of ML-ZnONPs in the study was 250-1000 µg/mL (Tables 1 and 2). Cell inhibition was more significant at 250 µg compared to other doses. The dose increase was not statistically effective on cytotoxicity ($P>0.05$).

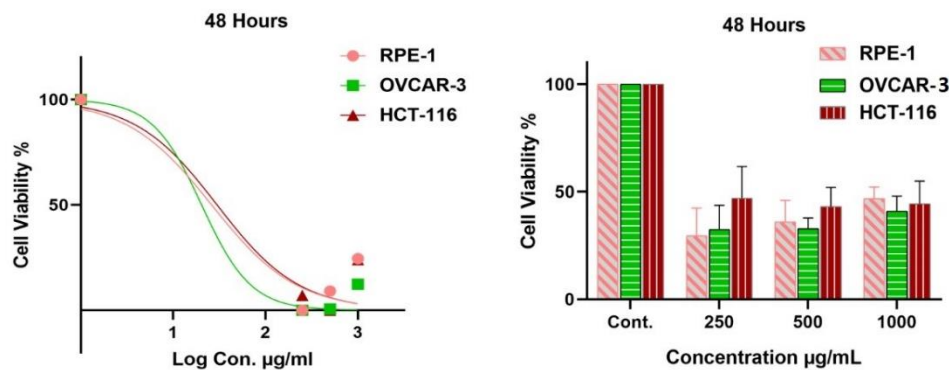


Figure 2. The half minimum inhibitory concentration (IC_{50}) results of ML-ZnONPs on OVCAR-3 (ovary adenocarcinoma), HCT-116 (colorectal carcinoma), and healthy RPE-1 (retinal pigment epithelial cell) cell lines at 48 hours

On the other hand, cell death observed in 48-hour administration was not significant compared to 24-hour administration. In 48-hour application, viability increased with increasing doses in RPE-1 and OVCAR-3 cell lines. In contrast, there was first a decrease and then an increase in the viability of HCT-116 cell lines. In summary, ML-ZnONPs exhibited both dosage and time-independent cytotoxicity.

In addition, it can be said that the phytochemicals (especially monoterpenoids) in *M. longifolia* increase this cytotoxic effect (Singh et al., 2020). These phytochemicals exert an antiproliferative impact by inducing apoptosis (Elansary et al., 2020).

Table 1. Cytotoxic effects data of ML-ZnONPs on OVCAR-3 (ovary adenocarcinoma), HCT-116 (colorectal carcinoma), and RPE-1 (retinal pigment epithelial cell) cell lines at 24 hours

Cytotoxic effects of ML-ZnONPs on the cell lines (n=3. $\bar{X} \pm S\bar{X}$. 24 hours)			
Cell lines	250 µg/mL	500 µg/mL	1000 µg/mL
RPE-1	18.73±1.99	24.97±2.76	30.56±1.63
OVCAR-3	21.98±2.29	25.1±2.78	28.76±2.42
HCT-116	27.27±0.84	32.51±4.73	40.93±11.66

Some researchers documented that ZnONPs had potent antiproliferative effects on HCT-116 cancer cells, both dose and time-dependent, at low doses (5-200 µg/mL) (Ahlam et al., 2020; Li et al., 2021; Mihailović et al., 2023). However, different researchers reported that the dose increase of ZnONPs above 0.25 µg/mL did not have a significant cytotoxic effect on OVCAR-3 cancer cells (Padmanabhan

et al., 2019). According to the comparisons, the IC₅₀ levels of the current study are higher than the results of other researchers.

Table 2. Cytotoxic effects data of ML-ZnONPs on OVCAR-3 (ovary adenocarcinoma), HCT-116 (colorectal carcinoma), and RPE-1 (retinal pigment epithelial cell) cell lines at 48 hours

Cytotoxic effects of ML-ZnONPs on the cell lines (n=3, $\bar{X} \pm S\bar{x}$, 48 hours)			
Cell lines	250 µg/mL	500 µg/mL	1000 µg/mL
RPE-1	29.51±12.87	35.92±10.06	46.83±05.40
OVCAR-3	32.49±11.17	32.90±04.93	40.81±07.10
HCT-116	46.82±14.69	42.84±09.25	44.37±10.80

Moreover, it was reported that ZnONPs had high cytotoxic activity against human chronic myelogenous leukemia cells (K562), human placental choriocarcinoma cells (JEG-3) (Mihailović et al., 2023), human liver adenocarcinoma (HepG2) (Ismail et al., 2014) cell lines. It is thought that the particle dimension, shape, and stability of the ZnONPs produced in the studies determine the cytotoxic effect levels on the cell types.

CONCLUSION

In this document, the cytotoxic effects of zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) derived from the leaves of *Mentha longifolia* L. (ML) on the deadly cancer cells OVCAR-3 (ovarian adenocarcinoma) and HCT-116 (colorectal carcinoma) were assessed. The tests showed that the effect of dose increase and time on the viability of both cancer cell lines was negative. In future studies, minimizing the nanomaterial application dose and testing it in the cells in question may help to monitor the cytotoxic activity better. In addition, the cytotoxic potential of ML-ZnONPs should be supported by in-vivo studies to be used as therapeutic agents in possible cancer treatments.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Agarwal, H., Venkat Kumar, S. & Rajeshkumar, S. (2017). A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4), 406-413.
- Ahlam, A. A., Shaniba, V. S., Jayasree, P. R. & Manish Kumar, P. R. (2020). *Spondias pinnata* (L.f.) Kurz Leaf Extract Derived Zinc Oxide Nanoparticles Induce Dual Modes of Apoptotic-Necrotic Death in HCT 116 and K562 Cells. *Biological Trace Element Research*, 199(5), 1778-1801.
- Aktepe, N., Erbay, N., Baran, A., Baran, M. & Keskin, C. (2022). Synthesis, characterization, and evaluation of the antimicrobial activities of silver nanoparticles from *Cyclotrichium organifolium* L. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, 6(3), 426-434.
- Ali, H. M., Elgat, W. A. A. A., EL-Hefny, M., Salem, M. Z. M., Taha, A. S., Al Farraj, ... & Abdel-Salam, E. M. (2021). New Approach for Using of *Mentha longifolia* L. and *Citrus reticulata* L. Essential Oils as Wood-Biofungicides: GC-MS, SEM, and MNDO Quantum Chemical Studies. *Materials*, 14(6), 1361.
- Alyamani, A. A., Albukhaty, S., Aloufi, S., AlMalki, F. A., Al-Karagoly, H. & Sulaiman, G. M. (2021). Green Fabrication of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Phlomis* Leaf Extract: Characterization and In Vitro Evaluation of Cytotoxicity and Antibacterial Properties. *Molecules*, 26(20), 6140.

- Anwar, F., Alkharfy, K. M., Najeeb-ur-Rehman, Adam, E. H. K. & Gilani, E.-H. (2017). Chemo-geographical Variations in the Composition of Volatiles and the Biological Attributes of *Mentha longifolia* (L.) Essential Oils from Saudi Arabia. *International Journal of Pharmacology*, 13(5), 408-424.
- Arsiya, F., Sayadi, M. H. & Sobhani, S. (2017). Green synthesis of palladium nanoparticles using *Chlorella vulgaris*. *Materials Letters*, 186, 113-115.
- Bandeira, M., Giovanela, M., Roesch-Ely, M., Devine, D. M. & da Silva Crespo, J. (2020). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100223.
- Baran, A., Baran, M. F., Keskin, C., Hatipoğlu, A., Yavuz, Ö., İrtegün Kandemir, S., ... & Eftekhari, A. (2022). Investigation of antimicrobial and cytotoxic properties and specification of silver nanoparticles (AgNPs) derived from *Cicer arietinum* L. green leaf extract. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 855136.
- Baran, A., Hatipoğlu, A., Baran, M. F. & Aktepe, N. (2021). Synthesis of Gold Nanoparticles from Hawthorn (*Crataegus monogyna*) Fruit Extract and Evaluation of Antimicrobial Activities. *European Journal of Science and Technology*, Special Issue 32, 974-978.
- Baran, M. F., Keskin, C., Baran, A., Kurt, K., İpek, P., Eftekhari, A., ... & Cho, W. C. (2023). Green synthesis and characterization of selenium nanoparticles (Se NPs) from the skin (testa) of *Pistacia vera* L. (Siirt pistachio) and investigation of antimicrobial and anticancer potentials. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Behravan, M., Panahi, A. H., Naghizadeh, A., Ziaee, M., Mahdavi, R. & Mirzapour, A. (2018). Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*. 124, 148-154.
- Elansary, H. O., Szopa, A., Kubica, P., Ekiert, H., Klimek-Szczykutowicz, M., El-Ansary, D. O. & Mahmoud, E. A. (2020). Polyphenol Profile and Antimicrobial and Cytotoxic Activities of Natural *Mentha × piperita* and *Mentha longifolia* Populations in Northern Saudi Arabia. *Processes*, 8(4), 479.
- Eltaweil, A. S., Fawzy, M., Hosny, M., Abd El-Monaem, E. M., Tamer, T. M. & Omer, A. M. (2022). Green synthesis of platinum nanoparticles using *Atriplex halimus* leaves for potential antimicrobial, antioxidant, and catalytic applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(1), 103517.
- Fakhari, S., Jamzad, M. & Kabiri Fard, H. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1), 19-24.
- Gharib, F. A., Mansour, K. H., Ahmed, E. Z. & Galal, T. M. (2020). Heavy metals concentration, and antioxidant activity of the essential oil of the wild mint (*Mentha longifolia* L.) in the Egyptian watercourses. *International Journal of Phytoremediation*, 23(6), 641-651.
- Golparvar, A. H., Hadipanah, A., Gheisari, M. M., Salehi, S., Khaliliazar, R. & Ghasemi, O. (2017). Comparative analysis of chemical composition of *Mentha longifolia* (L.) Huds. *Journal of Herbal Drugs*, 7(4), 235-241.
- Hassan, K. T., Ibraheem, I. J., Hassan, O. M., Obaid, A. S., Ali, H. H., Salih, T. A. & Kadhim, M. S. (2021). Facile green synthesis of Ag/AgCl nanoparticles derived from *Chara* algae extract and evaluating their antibacterial activity and synergistic effect with antibiotics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105359.
- Hatipoğlu, A. (2021). Green synthesis of gold nanoparticles from *Prunus cerasifera pissardii nigra* leaf and their antimicrobial activities on some food pathogens. *Progress in Nutrition*, 23(3), e2021241.

- Hatipoğlu, A., Baran, A., Keskin, C., Baran, M. F., Eftekhari, A., Omarova, S., ... & İrtegün Kandemir, S. (2023). Green synthesis of silver nanoparticles based on the *Raphanus sativus* leaf aqueous extract and their toxicological/microbiological activities. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Ipek, P., Baran, M. F., Yıldız, R. & Hatipoğlu, A. (2023). Biosynthesis of silver nanoparticles from *Arum dioscoridis* plant leaf aqueous extract: anticancer and antimicrobial properties. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, 7, 399-407.
- Ismail, A. F. M., Ali, M. M. & Ismail, L. F. M. (2014). Photodynamic therapy mediated antiproliferative activity of some metal-doped ZnO nanoparticles in human liver adenocarcinoma HepG2 cells under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 138, 99-108.
- Jamdagni, P., Khatri, P. & Rana, J. S. (2018). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Nyctanthes arbor-tristis* and their antifungal activity. *Journal of King Saud University - Science*, 30(2), 168-175.
- Johnson, S. B., Park, H. S., Gross, C. P. & Yu, J. B. (2018). Complementary Medicine, Refusal of Conventional Cancer Therapy, and Survival Among Patients With Curable Cancers. *JAMA Oncology*, 4, 1375-1381.
- Kandemir, S. I. & P. Ipek. (2022). Antiproliferative effect of *Potentilla fulgens* on glioblastoma cancer cells through downregulation of Akt/mTOR signaling pathway. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*.
- Li, J., Li, Y., Wu, H., Naraginti, S. & Wu, Y. (2021). Facile synthesis of ZnO nanoparticles by *Actinidia deliciosa* fruit peel extract: Bactericidal, anticancer and detoxification properties. *Environmental Research*, 200, 111433.
- Mahiuddin, Md., Saha, P. & Ochiai, B. (2020). Green Synthesis and Catalytic Activity of Silver Nanoparticles Based on *Piper chaba* Stem Extracts. *Nanomaterials*, 10(9), 1777.
- Mihailović, V., Srećković, N., Nedić, Z.P., Dimitrijević, S., Matić, M., Obradović, A., ... & Stanković, J. S. K. (2023). Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Salvia verticillata* and *Filipendula ulmaria* Extracts: Optimization of Synthesis, Biological Activities, and Catalytic Properties. *Molecules*, 28(2), 808.
- Mokaberinejad, R., Zafarghandi, N., Bioos, S., Dabaghian, F. H., Naseri, M., Kamalinejad, M., ... & Hamiditabar, M. (2012). *Mentha longifolia* syrup in secondary amenorrhea: a double-blind, placebo-controlled, randomized trials. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 20(1), 97.
- Mükemre, M., Behçet, L. & Çakılcıoğlu, U. (2016). Survey of wild food plants for human consumption in villages of Çatak (Van-Turkey). Survey of wild food plants for human consumption in villages of Çatak (Van-Turkey). *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 15(2), 183-191.
- Padmanabhan, A., Kaushik, M., Niranjana, R., Richards, J. S., Ebright, B., Venkatasubbu, G. D. (2019). Zinc oxide nanoparticles induce oxidative and proteotoxic stress in ovarian cancer cells and trigger apoptosis independent of p53-mutation status. *Applied Surface Science*, 487, 807-818.
- Patonay, K., Szalontai, H., Radácsi, P., Zámboriné-Németh, É. (2021). Chemotypes and Their Stability in *Mentha longifolia* (L.) L.—A Comprehensive Study of Five Accessions. *Plants*, 10(11), 2478.
- Pillai, A. M., Sivasankarapillai, V. S., Rahdar, A., Joseph, J., Sadeghfar, F., Anuf A, R., ... & Kyzas, G. Z. (2020). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with antibacterial and antifungal activity. *Journal of Molecular Structure*, 1211, 128107.

- Rezaeinia, H., Ghorani, B., Emadzadeh, B. & Tucker, N. (2019). Electrohydrodynamic atomization of Balangu (*Lallemantia royleana*) seed gum for the fast-release of *Mentha longifolia* L. essential oil: Characterization of nano-capsules and modeling the kinetics of release. *Food Hydrocolloids*, 93, 374-385.
- Sabouri, Z., Akbari, A., Hosseini, H. A., Khatami, M. & Darroudi, M. (2021). Green-based bio-synthesis of nickel oxide nanoparticles in Arabic gum and examination of their cytotoxicity, photocatalytic and antibacterial effects. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 14(2), 404-414.
- Saeidi, S., Hassanpour, K., Ghamgosha, M., Heiat, M., Taheri, R. A., Mirhosseini, A. & Farnoosh, G. (2014). Antibacterial activity of ethyl acetate and aqueous extracts of *Mentha longifolia* L. and hydroalcoholic extract of *Zataria multiflora* Boiss. plants against important human pathogens. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 7(Suppl 1), S186-S189.
- Singh, N., Singh, H. P., Batish, D. R., Kohli, R. K. & Yadav, S. S. (2020). Chemical characterization, phytotoxic, and cytotoxic activities of essential oil of *Mentha longifolia*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 13512-13523.
- Suba, S., Vijayakumar, S., Vidhya, E., Punitha, V. N., & Nilavukkarasi, M. (2021). Microbial mediated synthesis of ZnO nanoparticles derived from *Lactobacillus* spp: Characterizations, antimicrobial and biocompatibility efficiencies. *Sensors International*, 2, 100104.
- Uddin, S., Safdar, L. B., Anwar, S., Iqbal, J., Laila, S., Abbasi, B. A., ... & Quraishi, U. M. (2021). Green Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles from *Berberis balochistanica* Stem for Investigating Bioactivities. *Molecules*, 26(6), 1548.
- Vala, A. K. (2014). Exploration on green synthesis of gold nanoparticles by a marine-derived fungus *Aspergillus sydowii*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(1), 194-197.
- Vijayakumar, S., Mahadevan, S., Arulmozhi, P., Sriram, S. & Praseetha, P. K. (2018). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Atalantia monophylla* leaf extracts: Characterization and antimicrobial analysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 82, 39-45.
- WHO (World Health Organization) (2022). Cancer. URL: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer> (accessed date: June 6, 2023).

Atf İçin: Akdemir, A. ve Kılıç, F.C. (2024). Adsorbent Olarak Grafen Oksit Kullanılarak Metal Kaplama Atıksuyunda Nikel (II) Giderimi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 115-124.

To Cite: Akdemir, A. & Kılıç, F.C. (2024). Nickel (II) Removal in Metal Coating Wastewater Using Graphene Oxide as an Adsorbent. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 115-124.

Adsorbent Olarak Grafen Oksit Kullanılarak Metal Kaplama Atıksuyunda Nikel (II) Giderimi

Andaç AKDEMİR^{1*}, Funda Cemre KILIÇ¹

Öne Çıkanlar:

- Graphen oxide
- Nikel Giderimi
- Atıksu

Anahtar Kelimeler:

- Adsorpsiyon
- Metal kaplama
- Atıksu
- Nikel
- Grafen Oksit

ÖZET:

Grafen oksit kullanılarak atıksulardan nikelin gideriminin amaçlandığı bu çalışmada, metal kaplama endüstrisi atıksuyundaki 18.08 – 183.95 mg/L Ni(II) konsantrasyon aralığı için bir dizi adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. 200 rpm sabit karıştırma devri altında optimum pH=6 ve optimum temas süresi 90 dakika olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonda kinetik olarak; yalancı 2. derece kinetik izoterm olarak Temkin izotermi uygun model olarak seçilmiştir. Adsorbent olarak optimum grafen oksit miktarı 0.016 mg/L ve buna bağlı olarak maksimum adsorplama kapasitesi 112.56 mg/g belirlenmiştir. Literatür karşılaştırmaları da dikkate alınarak; grafen oksitin geliştirilebilir bir adsorbent olarak kullanılabilmesi, bununla birlikte tek başına yüksek verim elde edilemeyeceği ancak fonksiyonelleştirilmesi halinde grafen oksit ile yüksek verim sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Nickel (II) Removal in Metal Coating Wastewater Using Graphene Oxide as an Adsorbent

Highlights:

- Graphene oxide
- Nickel removal
- wastewater

Keywords:

- Adsorption
- Metal Covering
- Wastewater
- Nickel
- Graphene Oxide

ABSTRACT:

In this study, a series of adsorption studies were carried out for the concentration range of 18.08 - 183.95 mg/L Ni(II) in metal plating industry wastewater using graphene oxide. Under constant stirring speed of 200 rpm, optimum pH=6 and optimum contact time was found to be 90 minutes. Temkin isotherm as a pseudo 2nd order kinetic isotherm was chosen as the appropriate model for adsorption kinetics. The optimum amount of graphene oxide as adsorbent was determined as 0.016 mg/L and accordingly the maximum adsorption capacity was 112.56 mg/g. Considering the literature comparisons; it was concluded that graphene oxide can be used as an improvable adsorbent, however, high efficiency cannot be obtained alone, but high efficiency can be achieved with graphene oxide if it is functionalized.

¹ Andaç AKDEMİR ([Orcid ID: 0000-0002-7592-4449](https://orcid.org/0000-0002-7592-4449)), Funda Cemre KILIÇ ([Orcid ID: 0000-0001-9932-570X](https://orcid.org/0000-0001-9932-570X)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Andaç AKDEMİR, e-mail: aakdemir@omu.edu.tr

Bu çalışma Funda Cemre KILIÇ'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Makale 19-23 Haziran 2018 tarihlerinde Kastamonu'da düzenlenen "International Symposium Ecology 2018 Sempozyumunda poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Ağır metaller özellikle metal işleme, madencilik, metal kaplama, pil ve akü üretimi, boya üretimi ve gübre üretimi tesislerinden alıcı ortalama verilmektedir. Eser haldeki bu elementler toksik olup insan sağlığı risklerinin artmasına neden olmaktadır (Ko ve ark., 2017). Alıcı ortama verilen bu ağır metallerin içerisinde; krom, kadmiyum, civa, arsenik, nikel, bakır ve çinko özellikle önemlidir (Pourbeyram, 2016).

Nikel 1000°C'de oldukça yüksek mukavemete ve kostik veya oksitleyici olmayan asidik çözeltilerde ve gaz halindeki halojenlerde üstün korozyon direncine sahip bir metaldir. Pillerin elektro kaplanması ve üretimi için kullanılmaktadır (Yonezawa, 2012; Weber ve Banerjee, 2019). Yüksek esnekliğe, iyi ısı iletkenliğine, sertliğe sahiptir (Callender, 2003). Nikel yüksek konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda bile sodyum ve potasyum hidroksit gibi alkalilere karşı iyi derecede dirençlidir. Bu özellik nikelin kostik soda ve potasyum hidroksit üretimi ve işlenmesi için kimyasal proses ekipmanı imalatında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. (Alves, 2016).

Nikel, biyolojik olarak parçalanamayan ve sucul ortamda birikebilen toksik bir metaldir. Nikel maruziyetinde; deride tahriş, anemi, hepatit, böbrek rahatsızlıkları, gastrointestinal rahatsızlıkları, merkezi sinir sisteminde fonksiyonel zayıflık, astım ve konjunktivit gibi sağlık problemleri olarak ortaya çıkar. Karbonlu nikel bileşenleri deri tarafından kolayca absorbe edilir ve kanserojeniktir (Widyarani, 2017; Kumar ve ark., 2019).

Nikel gideriminde kimyasal çöktürme yönteminin seçilme sebebi; sistemin basit ve düşük maliyetli olmasıdır. Bu yöntemde; kimyasallar çözünmeyen çökeltiler oluşturmak için ağır metal iyonlarıyla reaksiyona sokulmaktadır ve oluşan çökeltiler filtrasyon ile sudan uzaklaştırılmaktadır (Fu ve Wang, 2011). Ağır metal gideriminde kullanılan sülfür ve hidroksit ile çökeltme proseslerinde hidroksit çökeltim veriminin sülfür çökeltimine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Sülfür çökeltme işlemi, hidroksit çökeltme ile karşılaştırıldığında geniş bir pH aralığına sahiptir. Metal sülfür çamurları ayrıca ilgili metal hidroksit çamurlarından daha iyi kalınlaşma ve susuzlaştırma özellikleri göstermektedirler (Fu ve Wang, 2011).

İyon değiştirme yöntemi; daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek direnç ve seçicilik gibi ayrıcalıklı özelliklere sahiptir. Organik iyon değiştiriciler, zincirleme, çapraz bağlama, kapasite ve seçiciliğinde büyük değişikliklere yol açan radyasyon dozlarına karşı oldukça duyarlı olmasına rağmen inorganik iyon değiştiriciler düşük kimyasal ve mekanik mukavemete sahiptir (Pathania ve ark., 2017). Ön arıtım olarak kullanılan koagülasyon ve flokülasyon çözülmüş ve askıda katı maddelerin pıhtılaşma ile giderilmesini kolaylaştırmak için kimyasalların eklenmesini esas alır (Verma ve ark., 2012).

Nanofiltrasyon yöntemi ise; ağır metaller, organik boyalar gibi eser elementleri sulu çözeltilerden ayırmak için kullanılan bir tip basınçlı membran filtreleme teknolojisidir. Düşük enerji kullanımı, çalışma kolaylığı ve yüksek verimden dolayı tercih edilirler (Chen ve ark., 2018). Nanofiltrasyon işleminde kullanılan membranlar genellikle yüzeyde pozitif veya negatif yüklü sentetik polimerlerden oluşur ve bu durum ağır metallerin ayrışmasına yardımcı olur (Carolin ve ark., 2017).

Bu çalışmada kullanılan adsorpsiyon yöntemi adsorbatın çözelti fazından adsorbanın gözenekli iç yüzeyine fiziksel taşınım ile gerçekleşen kimyasal bir prosestir. Çözelti ve adsorbant arasında konsantrasyonun termodinamik dengesi sağlandığında, adsorpsiyon tamamlanır. Bu denge adsorbat ve adsorban arasındaki konsantrasyon, sıcaklık, vizkozite ve pH koşulları ile tanımlanır (Proctor ve ark., 2009).

Grafen oksit (GO) nötr grafit tabakalarının oksitlenmesiyle elde edilen katmanların herhangi bir katıdır. Grafen oksit bazal düzlemler üzerindeki hidroksi ve epoksit grupları gibi fonksiyonel gruplar içeren oksijen ile kovalent olarak bağlanan grafit tabakalarından ve kenarlardaki karboksil gruplarından

oluşmaktadır (Nethravathi ve ark., 2009). Grafen oksit, yüksek ısı iletkenliğine ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), geniş teorik yüzey alanına ($2600 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$) ve yük taşıyıcılarının hareketliliğine ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sahip bir elementtir (Li ve ark., 2012). Grafen oksit, epoksi, hidroksil ve karboksil grupları formunda büyük miktarda oksijen içeren grafenin fonksiyonel grubudur. Tüm bu fonksiyonel grupların grafen oksit üzerindeki varlığı onu son derece hidrofilik hale getirmektedir. Bu nedenle grafen oksit su içinde kolayca dağılır ve su ortamında adsorbent olarak kullanılabilir (Konicki vd, 2017). Yüksek yüzey alanına sahip olduğundan atık su arıtımı için iyi bir adsorbent olarak kullanılmaktadır. Diğer adsorbentlerden farklı olarak grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) farklı yüzey fonksiyonlarına sahiptir ve hidrofobik, elektrostatik ve hidrojen bağı gibi etkileşimler yoluyla çeşitli kirleticileri adsorplayabilir (Hao ve ark., 2018).

Optimum pH'nin 8 olarak belirlendiği bir çalışmada; 51.02 mg/g Ni(II) adsorplaması magnetik grafen oksit ile gerçekleştirilmiştir (Ain ve ark., 2020). Diğer bir çalışmada, demir oksit ve kitosan ile fonksiyonelleştirilen magnetik grafen oksit ile nikel giderimi yapılmıştır. Çalışmada, 12.24 mg/g lik adsorbent kapasitesine 70 dakikada ulaşılmış ve %80 lik bir nikel giderimi sağlanmıştır (Tran ve ark., 2019). Literatürdeki örnekleri inceleyerek yaptığımız çalışmada; fonksiyonelleştirilmemiş grafen oksidin adsorpsiyon yöntemi ile metal kaplama endüstrisi atıksuyundaki nikelin arıtımında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Atıksu Özellikleri

Deneylerde kullanılan atıksu Ordu İli Fatsa ilçe merkezinde bulunan Karne Metal Sanayi ve Ticaret A.Ş. tesisinden alınmıştır. Atıksu karakterizasyonu Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan atıksuyun özellikleri

Parametre	Değer	Sınır Değer ³
Askıda Katı Madde(AKM) ¹	10 mg/L	125
Balık Biyodenyi (ZSF) ¹	<1-	2
Kimyasal Oksijen İhtiyacı(KOI) ¹	91 mg/L	100
pH ¹	8.18	6 - 9
Yağ ve Gres ¹	<10 mg/L	20
Nikel ²	18.08 - 662.72 mg/L	3

¹ 22.11.2018 tarihinde akredite laboratuvar tarafından yapılan analiz sonuçları

² Tarafımızdan yapılan 22.03.2018-29.11.2018 tarihleri arasındaki en düşük ve en yüksek analiz sonuçları

³ Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) 15.5 kompozit numune 2 saatlik sınır değerleri

Grafen Oksit Özellikleri

Denemelerde grafen tabakalarının oksitlenmiş hali olan grafen oksit kullanılmıştır. Adsorbent olarak kullanılan grafen oksit % 99.55 saflıkta ve 0.4-1.1 nm tek katmanlı kalınlıktadır. Çapı 1-5 μm olup, siyah sıvı bir görünüme sahiptir. Konsantrasyonu ağırlıksal yüzde ile 8 mg/mL ve spesifik yüzey alanı $800-1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Ürün ticari olarak Nanografi firmasından temin edilmiştir.

Yöntem

Ön numune alma işlemi Bandelin HD 2070 sonikatörde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi VELD JLT6 model jar testinde yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonucunda şırınga filtreye alınan numune Unicam 929 model AAS ile analiz edilmiştir. Deney prosedürü SM 3111 B metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sonikatör deneyleri % 100 genlikte ve jar testi 200 rpm sabit karıştırma hızında yapılmıştır.

Çalışmada ilk olarak farklı adsorbent miktarlarına (mg/L olarak) bağlı olarak optimum pH ve iletkenlik tespiti yapılmıştır. İkinci aşamada optimum şartlarda farklı adsorbent sürelerinde arıtım verimleri belirlenmiştir.

Çalışmanın ön işlemlerinde ilk aşamada; 1, 2, 4, 8 ve 16 ml ilaveli grafen oksit ile adsorpsiyon deneyleri 90 dakikalık bekleme süresi için gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler pH'nın 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olarak hazırlandığı atıksu içinde ayrı ayrı yürütülmüştür. Bu ön çalışma esnasında karıştırma genliği 50, 100 ve 200 rpm olarak değiştirilmiştir.

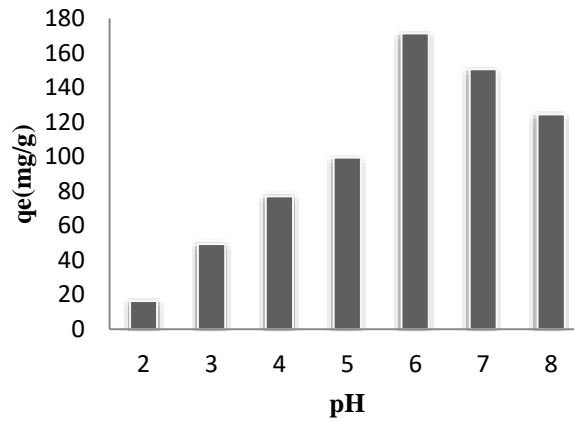
BULGULAR VE TARTIŞMA

Temas Süresinin ve pH'ın Etkisi

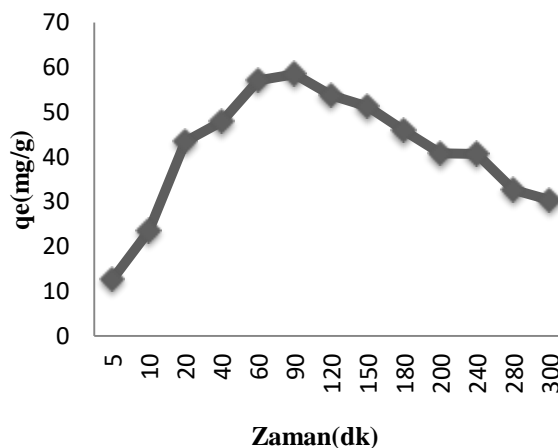
Temas süresi olarak 60, 75, 90, 120, 160, 180, 240, 260, 280 ve 300 dakika alındığı farklı deney setlerinde ön çalışmalar yapılmıştır. Bu deney setlerinde giriş nikel konsantrasyonları 17.76 mg/L ile 183.95 mg/L arasında ölçülmüştür. Optimum temas süresinin belirlendiği 90 dakika için adsorbent miktarı 0.016 mg/L olarak seçilmiştir.

pH 2'den sonra adsorplama kapasitesi artmaktadır. Düşük pH'larda adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasının nedeni kullanılan adsorbentin bazik karakterli olması ve asitlik içeren çözeltilerde adsorplanan maddenin iyon derecesini etkilemesidir. (Şekil 1). Şekil 1'de görüldüğü optimum temas süresi 90 dakika için optimum pH 6 olarak belirlenmiştir.

Optimum pH'ın 6 olarak sabitlendiği durumda temas süresindeki değişim incelendiğinde (Şekil 2); temas süresinin artmasıyla hem mevcut kalan adsorpsiyon bölgeleri hem de ağır metal iyonları ve grafen oksit tabakaları arasındaki itici kuvvet azalmış, yavaş adsorptif prosese yol açmış ve son olarak doygun adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Böylece optimum temas süresi olarak 90 dakika alınmıştır.



Şekil 1. Nikel gideriminde pH etkisinin incelenmesi



Şekil 2. Nikel gideriminde temas süresinin etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon İzotermi

Sorpsiyon izotermelerini incelemek için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri olmak üzere üç denge modeli analiz edilmiştir (Çizelge 2 ve Şekil 3). Çizelge 2 ve Şekil 3’de görüldüğü gibi, fonksiyonelleştirilen grafen oksit çalışmalarında yaygın olan optimum izoterm Langmuir veya Freundlich izotermidir. Çizelge 2’de genel olarak Langmuir ve Freundlich izotermelerinin seçilme sebeplerinin başında; Temkin izotermine homojen karışımlarda ve bağlanma enerjisinin doğrusal olduğu varsayımı altında gerçekleşmesidir. Bu durumda grafen oksidin atıksu ile tam olarak homojen karışım sağlamadığı heterojen karışım sağladığı sonucuna varabiliriz. Tarafımızdan yapılan çalışmada, en uygun izoterm değerlendirmesinde düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2) dikkate alınmıştır. R^2 değeri arttıkça adsorpsiyon izotermine daha uygun bir modele dönüştüğüne karar verilmektedir. Bu nedenle en uygun izoterm modeli olarak Temkin izotermi seçilmiştir. Kısaca, en yüksek korelasyon katsayısı Temkin izoterm modeli kullanılarak elde edilmiştir. Bu da Ni iyonlarının GO tarafından adsorbe edildiğini göstermektedir. Adsorpsiyonun Temkin izotermine uyması Ni(II)’in grafen oksit yüzeyinde adsorpsiyon ısısının azalmasına işaret eder. Yani yüzey Ni(II) ile etkileşime girdikçe adsorpsiyon ısısında azalma meydana gelir. Langmuir izotermine kinetik sabiti olan R_L nin $0 < R_L < 1$ arasında olması istenir (Najafi ve ark., 2015). Bu nedenle Langmuir için optimum adsorbent miktarı 0.57 g/L dir. Freundlich izotermine $1/n$ değeri adsorbant-adsorbat sisteminin uygunluğu hakkında bilgi verir ve optimum adsorpsiyon verimi $0 < n < 1$ arasında olması istenir (Yari ve ark., 2015).

Reaksiyon Kinetikleri

Etkin adsorbat-adsorban için temas süresini belirlerken, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması gerekir. Bunun için adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmelidir. Adsorpsiyon belirli bir karıştırma nedeniyle çok hızlı gerçekleştiğinden dolayı yalancı birinci derece kinetik modeli ihmal edilir. Film tabakasına gelen Ni(II) iyonları buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentın gözenek boşluklarında hareket etmekte ve adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemektedir. Bu aşama yalancı ikinci derece denklem basamağıdır. Yapılan çalışmada hareketliliği arttıran karıştırma hızı 200 rpm olduğundan 1. basamak hız belirleyici olmamakla birlikte 2. basamak hız belirleyici olmuştur. Partikül içi difüzyon modelinin meydana geldiği basamak olan son adımda ise, adsorbat-adsorbentın gözenek yüzeyine tutunur ve bu basamak da 1. basamak gibi hızlı olduğundan çoğunlukla ihmal edilir. Grafen oksit ile nikel giderimine ait çalışmalara ait özet bilgi Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Farklı çalışmalarda grafen oksit ile nikel giderimi

Adsorbent	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Giderim Verimi (%)	En Uygun İzoterm	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Opt. Ph	Opt. Zaman (dak)	Referans
MnFe ₂ O ₄ /GO	152.67	-	Langmuir	78.46	5.5	270	Thy ve ark., 2020
Grafen Oksit(GO)	-	90.4	Freundlich	-	8.0	180	Rajivgandhi ve ark., 2021
İndirgenmiş rGO-TiO ₂	-	84.8	Temkin	-	8.0	1440	Chen ve ark.,2021
Magnetik Fungal Hyphal/Grafen Oksit Nano Fiber (MFHGs)	97.44	-	Langmuir	263.19	6.0	-	Moghaddam ve ark., 2019
Grafen Oksit (GO)	56.49	58.42	Langmuir	-	7.5	180	Moghaddam ve ark., 2019
Grafen Oksit/Badem Kabuğu (GO/AS)	69.93	58.42	Langmuir	-	7.5	180	Parsa ve Rezaei,2021
Melaminle Modifiye GO	1915.75	99.82	Langmuir	-	-	150	Wu ve ark.,2014
Grafen Oksit	158.98	-	Langmuir	124.92	7.0	30	Bu Çalışma
Grafen Oksit	112.56	-	Temkin	-	6.0	90	

Çizelge 3 ve Şekil 4’de görüldüğü gibi en yüksek R^2 değeri yalancı 2. derece kinetik ile açıklanmaktadır. Kinetik karşılaştırması belirleme katsayısı ile yapılabileceği gibi ki-kare karşılaştırma testi ile de yapıldığından ki-kare değeri en düşük olan yalancı 2. derece kinetik uygun kinetik olarak açıklanacaktır.

En iyi fit modeli doğrusal korelasyon katsayısına göre seçilmiştir (Çizelge 3 ve Şekil 4). Elde edilen deneysel veriler yalancı ikinci dereceden kinetiğe iyi bir şekilde uymuştur. Burada, adsorbanın yüzeyinde adsorbe edilen çözünen madde miktarı ve dengede adsorbe edilen çözünen madde miktarı, ağır metal sorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiklerinde yer alan önemli faktörlerdir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model, ağır metal iyonlarının nanopartiküller üzerindeki adsorptif özelliklerinin kemisorpsiyon süreci sebebi ile olduğu düşünülmektedir.

Adsorbent Etkisi

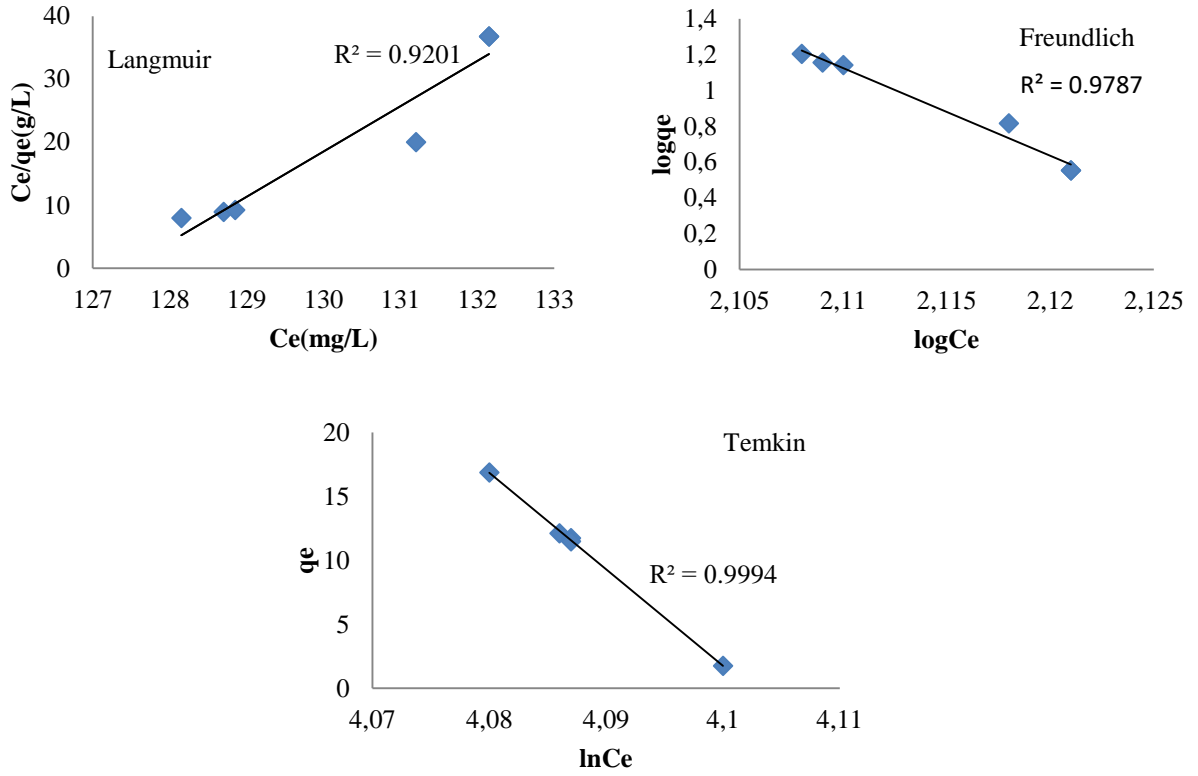
Nanopartikül dozajının etkisi optimum pH(8) için Çizelge 4’de gösterilmektedir. Giderim yüzdesi sorbent kütlesinin artırılmasıyla artmıştır. Adsorban dozajının 1 L başına 0,008’den 0,128 g’a çıkarılması, GO sorbentinde Ni iyonlarının giderim verimliliğini yükseltmiştir. Ayrıca, adsorban konsantrasyonunun artması durumunda, bağlanma bölgelerinin sayısı da artmıştır. Maksimum adsorpsiyona 112,56 mg/g adsorban dozajı ile ulaşılmıştır. Bu nedenle, 0,016 g/L optimum dozaj olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 3. İzoterm ve kinetik çalışma sonuçları

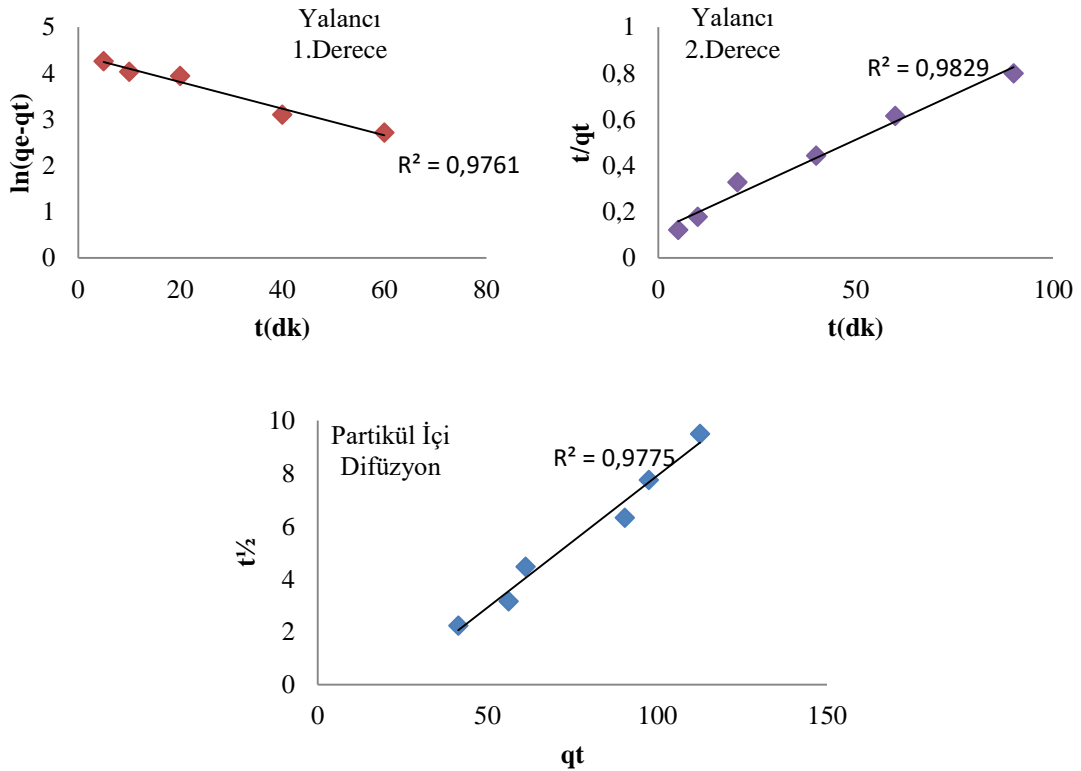
İzoterm ve Kinetikler	Parametreler	Adsorbent (Grafen Oksit) Miktarları (g / L)				
		0.08	0.016	0.032	0.064	0.128
Langmuir	q_{max} (mg/g)	7.698	277.78	0.163	0.139	0.0314
	b (L/mg)	-0.343	0.0048	-0.0079	-0.0078	-0.042
	R^2	0.2985	0.9358	0.5225	0.9201	0.5926
	R_L	-0.126	0.57	-29.32	-25.16	-7.15
		Tersinmez	Elverişli	Tersinmez	Tersinmez	Tersinmez
Freundlich	n	-0.131	-0.077	-0.019	-0.02	-0.045
	K_F	1.7×10^{12}	2.02×10^{30}	2.51×10^{108}	2.3×10^{104}	1.25×10^{31}
	R^2	0.9638	0.9785	0.7964	0.9787	0.8789
Temkin	b	1871.6	9278.5	3890.1	1984.4	129.46
	A	0.736	0.821	0.814	0.815	0.738
	R^2	0.9997	0.9999	0.9998	0.9993	0.9998
Yalancı 1.Derece Kinetik	K_1			4.3879		
	q_e			0.97		
	R^2			0.9761		
Yalancı 2.Derece Kinetik	K_2			0.000524		
	q_e			126.58		
	R^2			0.9829		
Partikül İçi Difüzyon Modeli	K_i			0.0998		
	C			2.0681		
	R^2			0.9775		

Çizelge 4. Optimum pH (6) ve optimum temas süresi (90 dakika) için adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent Miktarı (g/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi, q_e (mg/g)
0.008	58.46
0.016	112.56
0.032	19.33
0.064	5.59
0.128	5.85



Şekil 3. Optimum Şartlarda (pH=6; T=90 dak. ; R=200 rpm; GO=0.016 g/L) izotermelerin durumu



Şekil 4. Optimum şartlarda (pH=6; T=90 dak. ; R=200 rpm; GO=0.016 g/L) kinetiklerin durumu

SONUÇ

Endüstriyel nitelikli atıksulardaki ağır metaller en önemli çevre sorunlarından biridir ve suda yaşayan organizmalar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde, Ni(II) giderimi için

adsorbent olarak grafen oksit kullanıldığı durumda; düşük pH değerlerinde adsorpsiyon kapasiteleri düştüğünden dolayı optimum pH 6 ve optimum temas süresi 90 dakika ve optimum adsorbent miktarı 0.016 mg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmalarda literatür bilgisi dikkate alınarak karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Optimum karıştırma hızı olarak 200 rpm alınmış ve tüm deneyler bu sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Sabit seçilme nedenlerinden biri mekanik karıştırma öncesi sonik karıştırma yapılmış olması ve deney tekrarını arttıracak düzeyde adsorbent bulunmamasından dolayıdır. Karıştırma neticesinden adsorpsiyon izotermi ve kinetikleri incelenmiştir. En uygun izotermin belirleme katsayısının en yüksek olmasından dolayı Temkin izotermidir. Bu durum, izoterm moleküllerinin homojen bir şekilde adsorbent yüzeyine dağıldığının ve adsorpsiyon enerjilerinin doğrusal olarak değiştiğinin göstergesidir. Kinetik incelemelerinde adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğu gözlemlenmiştir. Deney çalışmalarında 200 rpm karıştırma hızında yüzey tabakası kalınlığı azalarak adsorpsiyonu kolaylaştırdığı düşünülmektedir.

Grafen oksit ile Ni(II) iyonlarının giderimi çalışmasında maksimum giderim verimi %17.35 olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullarda elde edilen verim düşük olduğundan dolayı, yalın grafen oksitin adsorpsiyon veriminin düşük olduğu ve yapılan çalışmalar da dikkate alındığında Ni(II) adsorpsiyonu için fonksiyonelleştirme işlemi gerçekleştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Araştırmanın atıksu arıtımında nano malzemelerin kullanılabilmesine dair umut verici ve etkili sonuçlar elde edilebileceği kanaati doğmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "PYO.MUH.1904.17.023" kodlu proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı:

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkıları:

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Alves, H. ve Heubner, U. (2016). Aqueous Corrosion Of Nickel And Its Alloys. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier Reference Colletion. pp. 1-35. Hollanda
- Ain, Q., Farooq, M.U., Jaless M.I., (2020). Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection. Journal of Water Process Engineering. 33.101044.
- Callender, E., (2003). Heavy Metals in the Environment – Historical Trends. Treatise on Geochemistry. 20: 59–89.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S, Saravanan, A., Joshiba, G.J., Naushad, M., (2017). Efficient Techniques For The Removal Of Toxic Heavy Metals From Aquatic Environment: A Review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 5(3): 2782-2799.
- Chen, L., Li, N., Wen, Z., Zhang, L., Chen, Q., Chen, L., Si, P., Feng, J., Li, Y., Lou, J., C., (2018). Graphene Oxide Based Membrane Intercalated By Nanoparticles For High Performance Nanofiltration Application. Chemical Engineering Journal. 347. 12-18.

- Chen, R., Cheng, Y., Wang, P., Wang, Q., Wan, S., Huang, S., Su, R., Song, Y., Wang, Y., (2021). Enhanced removal of Co(II) and Ni(II) from high-salinity aqueous solution using reductive self-assembly of three-dimensional magnetic fungal hyphae/graphene oxide nanofibers. *Science of The Total Environment*. 756. 143871.
- Fu, F., Wang, Q., (2011). Removal Of Heavy Metal Ions From Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management*. 92(3). 407-418.
- Hao, J. Ji, L. Li, C. Hu, C. and Wu, K. (2018). Rapid, efficient and economic removal of organic dyes and heavy metals from wastewater by zinc-induced in-situ reduction and precipitation of graphene oxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 88, 137-145. doi:10.1016/j.jtice.2018.03.045
- Ko, C.H., Yu, F.C., Chang, F.C., Yang, B.Y., Chen, W.H., Hwang, W.S., Tu, T.C., (2017). Bioethanol Production From Recovered Napier Grass With Heavy Metals. *Journal of Environmental Management*. 203(3). 1005-1010.
- Konicki, W., Aleksandrak, M., Mijowska, E., (2017). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 35-49. doi:10.1016/j.cherd.2017.03.036
- Kumar, A., Balouch, A., Pathan A.A., Jagirani, M.S., Mahar, A.M., Zubair, M., Laghari, B., (2019), Remediation of Nickel ion from wastewater by applying various techniques: a review, *Acta Chemica Malaysia*, Vol, 3(1).
- Li, Z., Chen Y., Du, Y., Wang, X., Yang, P., Zheng, J., (2012). Triphenylamine-Functionalized Graphene Decorated With Pt Nanoparticles And Its Application In Photocatalytic Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37(6). 4880-4888.
- Moghaddam, N.Y., Lorestani, B., Cheraghi, M., Jamehbozorgi, S., (2019). Adsorption of Cd and Ni from water by graphene oxide and graphene oxide-almond Shell composite. *Water Environment Research*. 1-9.2019.
- Najafi, F., Moradi, O., Rajabi, M., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., (2015), Thermodynamic of adsorption of nickel ions form aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*. 208.106-113.
- Nethravathi, C., Nisha, T., Ravishankar, N., Shivakumara, C., Rajamathi, M, (2009). Graphene-Nanocrystalline Metal Sulphide Composites Produced By A One-Pot Reaction Starting From Graphite Oxide. *Carbon*. 47(8). 2054-2059.
- Pathania, D., Thakur, M., Mishra, A.K., (2017). Alginate-Zr(IV) Phosphate Nanocomposite Ion Exchanger: Binary Separation Of Heavy Metals. Photocatalysis And Antimicrobial Activity. *Journal of Alloys and Compounds*. 701(15). 153-162.
- Pourbeyram, S., (2016). Effective Removal Of Heavy Metals From Aqueous Solutions By Graphene Oxide-Zirconium Phosphate (GO-Zr-P) Nanocomposite. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 55(19).5608-5617.
- Proctor, A., Toro-Vazquez, J.F., (2009). The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing. Bleaching and Purifying Fats and Oils Theory and Practice. Elsevier. 10. pp. 209-219. Hollanda.
- Thy, L.T.M., Kiem, N.H., Tu, H.T., Phu, L.M., Oanh, D.T.Y., Nam, H.M., Phong, M.T., Hieu, D.T.Y., (2020). Fabrication of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for removal of nickel ions, methylene blue from water. *Chemical Physics*. 533.110700.

- Tran, T.L., Tran, H.V., Le, T.D., Bach, G.L., Tran, L.D.. (2019). Studying Ni(II) Adsorption of Magnetite/Graphene Oxide/Chitosan Nanocomposite. *Advances in Polymer Technology*. Vol 2019. 8124351.
- SM., 2023. *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*. AWWA.WEF.APHA. 24 Edition.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., (2012). A Review On Chemical Coagulation/Flocculation Technologies For Removal Of Colour From Textile Wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 93(3). 154-168.
- Weber, J.H., Banerjee, M.K., (2019). Nickel and Nickel Alloys: An Overview. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier Reference Colletion. pp. 1-35. Hollanda
- Widyarani, D., Hariyadi, H.R., Wulan, D.R., Cahyaningsih, S., (2017). Removal of nickel ion fom electroplating wastewater using double chamber elevtrodeposition cell (DCEC) reactor partitioned with water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) leaves, *IOP Conf. Series:Earth and Environmental Science* 60(2017)012020. IOP Publishing.
- Wu, Y., Luo, R, Wang, H., Zhang, L., Liu, P., Feng, L., (2014). *Journal of Colloid and Interface Science*. 436.90-98.
- Yari, M., Rajabi, M., Moradi, O., Yari, A., Asif, M., Agarwal S, Gupta VK. (2015). Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*. 209. 50-57.
- Yonezawa, T, (2012). Nickel Alloys:Properties and Characteristics. *Comprehensive Nuclear Materials*. 2. 233–266.

Atf İçin: Ülgüdür, N., Aydemir ve M. Malkoç, E. (2024). Kamu Kurumunda Sıfır Atık Yönetim Sistemi Uygulamasının Değerlendirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 125-139.

To Cite: Ülgüdür, N., Aydemir, M. & Malkoç, E. (2024). Assessment of the Implementation of Zero Waste Management System In Public Institutions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 125-139.

Bir Kamu Kurumunda Sıfır Atık Yönetim Sistemi Uygulamasının Değerlendirilmesi

Nilüfer ÜLGÜDÜR^{1*}, Merve AYDEMİR¹, Emine MALKOÇ¹

Öne Çıkanlar:

- Etkin stratejiler ile atık yönetimi sağlanabilir
- Bilinç düzeyi artırılabilir
- Hatalı uygulamalar minimize edilebilir

Anahtar Kelimeler:

- Sıfır atık
- Atık yönetimi
- Kamu kurumu örneği

ÖZET:

Artan nüfusla beraber oluşan hızlı tüketime bağlı olarak, atık miktarları küresel ölçekte artmaktadır. Kontrolsüz atık bertarafı çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Bu tehdit, uygun atık yönetimi uygulamaları ile aşılabilmektedir. Ayrıca, söz konusu doğru uygulamalarla sürdürülebilirlik hedeflerine katkı ve döngüsel ekonomiye geçiş mümkün olabilmektedir. Küresel arenada bu amaçlarla sıfır atık yönetimi kavramı ortaya çıkmıştır. Ancak sıfır atık kavramının yeni olduğu ülkeler için, hatalı uygulamalar ve bunların sonucunda başarısızlıklar söz konusu olabilmektedir. Karşılaşılan zorlukların netleştirilmesi için uygulamalar yerinde incelenerek kalıcı çözümlere ulaşılabilmektedir. Bu çalışmada, bir kurum örneğini temsilen Millî Eğitim Bakanlığı Merkez Binası'nda gerçekleştirilen sıfır atık faaliyetlerine yönelik kaynağında ayrıştırma ve azaltma uygulamaları incelenmiştir. Sıfır atık sistemin gerekliliklerinin yerine getirilmesi ve yönetimin tam sağlanabilmesi için aksaklıklar, Ekim 2022-Haziran 2023 aralığında yerinde yapılan çalışmalarla tespit edilmiş ve bu aksaklıklara yönelik çözümler geliştirilmiştir. Sonuçlar, sıfır atık uygulamalarının temel olarak bireylerle ilgili ve yönetsel problemlere karşı savunmasız olduğunu göstermiştir. Sıfır atık yönetiminin etkili bir şekilde uygulanabilmesi için bireysel, kurumsal ve toplumsal çabanın gerekliliği ortaya konulmuştur.

Assessment of the Implementation of Zero Waste Management System in a Public Institution

Highlights:

- Waste management can be achieved with effective strategies
- The level of consciousness can be increased
- Erroneous applications can be minimized

Keywords:

- Zero Waste
- Waste management
- Public institution case

ABSTRACT:

The amount of waste increases on a global scale due to the rapid consumption that occurs with the increasing population. Uncontrolled disposal of waste poses a threat to the environment and human health. This threat can be overcome by proper waste management practices. In addition, the contribution to sustainable development goals and transition to a circular economy is possible by these proper practices. Zero waste management concept has emerged for these purposes in the global arena. However, the establishment of the zero waste management system may be subject to the faulty practices and failures when zero-waste is a relatively new concept for a country. Permanent solutions can be developed by investigation of the applications on-site for clarification of the challenges faced. This study investigated waste segregation and reduction applications on zero waste in the Ministry of National Education Central Building as a case of public institutions. The failures for the fulfilment of the requirements for a system regarding zero waste were determined through on-site studies carried out between October 2022 and June 2023 and solutions were developed regarding these failures. The results indicated that zero waste practices are mainly vulnerable to failures of individual-related and management problems. The necessity of individual, institutional and social efforts has been demonstrated in order to effectively implement zero waste management.

¹ Nilüfer ÜLGÜDÜR ([Orcid ID: 0000-0003-9030-0598](https://orcid.org/0000-0003-9030-0598)), Emine MALKOÇ ([Orcid ID: 0000-0002-9030-7684](https://orcid.org/0000-0002-9030-7684)), Merve Aydemir ([Orcid ID: 0009-0004-6977-6314](https://orcid.org/0009-0004-6977-6314)) Düzce Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Düzce, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nilüfer Ülgüdür, e-mail: niluferulgudur@duzce.edu.tr

Bu çalışma Merve Aydemir'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval: Bu makalede yer alan araştırma konusu ile ilgili "Millî Eğitim Bakanlığı Destek Hizmetleri Genel Müdürlüğü'nün 08.02.2022 tarihli E-54135754-605.01-43020062 sayılı izni ile araştırma uygulama izni, Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Yayın Etik Kurulu'nun 29.12.2022 tarih ve 2022/502 sayılı kararı ile Etik Kurul İzni Kararı alınmıştır.

GİRİŞ

Nüfusa paralel olarak gelişen tüketim artışı ile daha fazla çeşitte ve miktarda atığın yönetilmesini ve/veya bertaraf edilmesini beraberinde getirmektedir. İlâveten, tüketime artması ile birlikte kaynaklar sınırlı hale gelmekte, doğal döngünün yenilenebilmesi zorlaşmakta, oluşan atıklar önemli çevresel sorunlara ve tahribatlara yol açmaktadır (Gül, 2020). Bu durum, atık yönetimine dair işlevsel uygulamaların geliştirilmesini ve gerçekleştirilmesini kaçınılmaz hale getirmektedir. Atık yönetimi, canlı ve cansız çevrenin, insan ve toplum sağlığının korunması ve doğal kaynakların sürdürülebilirliğinin sağlanması amacıyla yapılan bir kontrol sürecidir. Atıkların üretilmesinden başlayarak, toplama, işleme, uzaklaştırma, bertaraf işlemleri ile depolama alanlarındaki oluşabilecek tehlikelerin en aza indirilmesine kadar yapılan çalışmaların tümü atık yönetimi kapsamındadır (Bilgili, 2020). Atık yönetimi insan ve çevre sağlığı açısından hassas bir şekilde sürdürülmelidir. Bu nedenle, atık yönetim faaliyetlerine dair bazı temel ilkeler Atık Çerçeve Direktifi kapsamında oluşturulmuş (AB, 2008) ve hedefler belirlenmiştir (AB, 2023). Atık yönetim faaliyetlerinin insan sağlığını tehlikeye atmadan, çevreye zarar vermeden, su, hava, toprak, bitki veya hayvanlar için risk oluşturmadan, gürültü veya koku yoluyla rahatsızlığa neden olmadan ve kırsal bölgeyi veya özel ilgi duyulan yerleri olumsuz etkilemeden yapılması gerekmektedir (AB, 2023). Diğer taraftan döngüsel ekonomi kavramı, üretim, dağıtım ve tüketim süreçlerinde kullanılan malzemeleri azaltılma, yeniden kullanılma, geri dönüştürme ve geri kazanımına odaklanan bir sistemi entegre etmektedir. Bu kavram, çevresel baskıyı ekonomik büyümeden ayırma ihtiyacına yanıt olarak ortaya çıkmaktadır (Negrete-Cardoso vd., 2022). Döngüsel ekonomi prensipleri çerçevesinde hareket edilmesi, sürdürülebilir kalkınma yaklaşımını güçlendirmekte ve tamamen benimsenmesi halinde, katı atık yönetimi ile ilgili mevcut sorunlara çözüm olarak kabul edilebilmektedir (Mandpe vd.,2023). Bu noktada, gerek döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınmaya destek sağlanması, gerekse çevre ve insan sağlığının korunması amacıyla atıkların kaynağında ayrıştırılması etkin bir atık yönetim stratejisi olarak benimsenmektedir. Atıkların kaynağında ayrıştırılması ile bireyler yeniden kullanım ve geri dönüşüm için teşvik edilebilmekte, atık oluşumu en aza indirilebilmekte, atıkların geri kazanım potansiyeli artırılabilen, işlenecek olan atık hacimleri azaltılabilmekte, atıkların taşınması ve işlenmesi kolaylaştırılabilmekte, işletme maliyetleri azaltılabilmekte ve bertaraf verimi artırılabilir (Kihila vd., 2021).

Yirmi birinci yüzyılın, gerçek anlamda sürdürülebilir atık yönetimi sistemleri elde etmek için en bütünsel yeniliği “Sıfır atık” kavramıdır. “Sıfır atık” terimini ilk kez 1973 yılında kimyasallardan kaynakların geri kazanılması için kullanmıştır. Ancak 1990’ların sonlarından bu yana kamuoyunun büyük ilgisini çekmiştir. Dünya çapında çok sayıda kuruluş, sıfır atık kavramını benimseyerek çöp sahalarına sıfır atık atılması hedefini belirlemiştir. Avustralya’nın Canberra kentindeki toplumsal istişare süreci bu radikal fikrin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Belediyeler, 1995 yılında ilk “atık yok” yasa tasarısı olan “2010 yılına kadar Atık Yok”u teklif etmiş ve Canberra dünyada resmi bir sıfır atık hedefi benimseyen ilk şehir olmuştur (Zaman, 2015). Sıfır atık, öncelikli olarak israfın önlenmesini, doğal kaynakların verimli kullanılmasını, atık oluşumunun engellenmesini veya azaltılmasını, atık oluşması durumunda kaynağında ayrı toplanması ve geri kazanılmasını kapsayan atık yönetimi felsefesidir. Bu felsefe ile atıkların yaşam döngüsü dikkate alınarak, kültürel, ekonomik ve sosyal gelişim elde edilmesi hedeflenmektedir (ÇŞİB, 2020). Bu kapsamda ülkemizde, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı (Bakanlık) (ÇŞİB), 2017 yılında Sıfır Atık Projesi (SAP)’ni başlatmıştır. SAP kapsamında, eğitim kurumlarında, hastanelerde, kamu kurum/kuruluşlarında, alışveriş merkezlerinde, büyük iş yerlerinde atık miktarlarının azaltılması, geri dönüşüm oranının artırılması, atıkların kaynağında ayrı toplanması, atık türlerine göre uygun şekilde yönetilmesi ve bertaraf edilmesi, kamuoyu farkındalığının

artırılması ve işletmelere Sıfır Atık Belgesi (SAB) verilmesi planlanmıştır. SAP'nin 2023 yılında tüm Türkiye'de uygulanması hedeflenmiştir (Ömürbek vd., 2019).

SAP öncesinde, atıklar büyük oranda, çevre dostu olmayan yakma veya depolama yöntemleri ile bertaraf edilmiştir (Bilgili, 2021). Fakat atıkların açıkta yakılması, hava kirliliğine neden olan karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO₂), sülfür oksitler (SO_x), azot oksitler (NO_x), partikül madde (PM10) ve diğer kirlenici emisyonların salınmasına neden olmaktadır (Ferronato ve Torretta, 2019). İlâveten, atıkların kontrolsüz depolanması toprak ve su kirliliğine, bitki örtüsü ve ekosistemde işlev değişikliğine ve arazi degradasyonuna yol açmaktadır (Vaverková vd., 2019). Dolayısıyla, SAP'nin uygulamaya konulması ile atıkların çevre ve insan sağlığına olan etkilerini minimuma indirmeye (Bilgili, 2021), doğal kaynakların korunmasına (Abubakar vd., 2022) yönetimine dair enerji ve maliyetinin azaltılmasına (Ömürbek vd., 2019) katkı sağlanabilecektir.

Sıfır Atık Yönetim Sistemi (SAYS) kavramı ülkemiz için nispeten yeni bir sistemdir. SAYS, yönetim sistemi gereksinimleri dâhilinde, sıfır atık üzerine çalışma ekibinin belirlenmesi, doğru planlamanın yapılması, eğitim ve bilinçlendirme faaliyetlerini ve izleme, kayıt tutma, iyileştirme çalışmalarının yapılmasını içermektedir (ÇŞİB, 2019). Bu kapsamda, ülke genelinde farklı kurumlarda SAYS uygulamaları üzerine incelemeler yapılmış, bu incelemeler ile düzeltici ve iyileştirici faaliyetlerde bulunulmuştur (Er, 2012; Ulaşlı, 2018; Çetinkaya, 2019; Karaman, 2019; Akın, 2020). Söz konusu çalışmalara göre, SAYS uygulamaları ile atıkların toplanması ve taşınması açısından ekonomik kazanç sağlanmakta ve atıkların ayrıştırılması ile israf azaltılabilmektedir (Er, 2012). İlâveten, atık yönetimi konusunda eğitim, tanıtım, duyuru ve broşürler, SAYS ile ilgili farkındalığın ve katılımın artmasına imkân verebilmektedir (Ulaşlı, 2018). Atıklar için uygun geçici depolama alanlarının oluşturulması, yeşil bina, LED lamba gibi çevre dostu uygulamalar, SAYS'nin işleyişini kolaylaştırmaktadır (Akın, 2020). Diğer taraftan, SAYS ekipman gereksinimlerinin karşılanmasına dair maliyetlerin yüksek olması, atık yönetimi alışkanlıklarının kazanılamamasına neden olmaktadır. Bu sebeple, atık ayrıştırma ve toplama verimi azalmaktadır (Akın, 2020). Lisanssız atık toplayıcılarının engellenememesi nedeniyle, atık verilerinin hassasiyeti korunamamakta ve bu durum geri dönüşüm oranını etkilemektedir (Ulaşlı, 2018). SAYS'nde uygun ve doğru planlamanın yapılmamış olması, yanlış atık toplama kutusu seçimine ve yapılan tanıtım, eğitim ve broşürlerin yetersiz olmasına yol açabilmektedir (Karaman, 2019). Söz konusu olumlu ve olumsuz sonuçlar değerlendirildiğinde, SAYS'ne dair uygulamaların incelenmesi, sonuçların paylaşılması ve düzeltici faaliyet önerilerinin getirilmesi özellikle kamu kurumları gibi yüksek nüfuslu kuruluşlarda hızlı bir şekilde sistem iyileştirmelerinin yapılmasına imkân sağlayacak örnekler olacaktır.

Yapılan çalışmada; SAYS'ne yönelik uygulamaların değerlendirilmesi için bir kurum örneği olarak Milli Eğitim Bakanlığı (MEB) Merkez Binası (MEB-MB) belirlenmiş ve SAYS incelemesi yapılmıştır. Bu kapsamda, mevcut durum ve uygulama analizi yapılmış, çalışma veri tabanı ve iyileştirme önerileri oluşturulmuş, bazı önerilerin uygulanması sağlanmıştır. Yapılan bu çalışmanın, kurum içi atık yönetiminde oluşan aksaklıkları belirlemek, çözüm önerilerini oluşturmak ve sürdürülebilir atık yönetimi uygulamalarına ulaşmak için diğer kurumlar ve işletmeler için örnek teşkil etmesi öngörülmektedir.

MATERYAL VE METOT

Mevcut Durum Analizi için Bilgilerin Toplanması

MEB-MB Destek Hizmetleri Genel Müdürlüğü (DHGM)'nden 08.02.2022 tarihinde gerekli izinler alındıktan sonra, SAYS uygulamalarının işleyişi hakkında bilgiler toplanmaya başlamıştır. SAYS ile ilgili ön bilgiler görevlendirilen yetkili personel, temizlik görevlileri ve şefi ile yapılan görüşmeler

sonucunda edinilmiştir. Ayrıca, MEB-MB sahası gezilmiş ve yerinde tespitler yapılmıştır. Çalışmanın ilerleyen sürecinde, SAYS görevlileri ile birebir görüşme fırsatları oluşmuş olup, yapılan değerlendirmelere görevlilerin kişisel görüşleri de yansıtılmıştır.

Atık Miktarlarına Dair Tartımların Yapılması ve Verilerin Toplanması

SAYS’nde görevli temizlik personeli ile katlarda oluşan atıklar, gün sonunda geçici depolama alanına getirilmekte ve tartımları yapılmaktadır. Geçici depolama alanı sorumlusu olan temizlik personeli tarafından tartım sonuçları kayıt altına alınmakta ve atıklar ilgili atık konteynerinde depolanmaktadır. Tartım sonuçları günlük olarak Entegre Çevre Bilgi Sistemi (EÇBS) veri giriş sorumlusuna aktarılmakta ve aylık toplam atık miktarı olarak EÇBS’ne kayıt edilmektedir.

Atık miktarlarının tespiti için yapılan çalışmada iki veri seti oluşturulmuştur. İlk veri setinde Bakanlığın EÇBS’ne kaydedilen atık miktarı verileri kullanılmıştır. Söz konusu veriler, Haziran 2020-Haziran 2023 tarihleri arasındaki oluşan ve Bakanlığa resmi olarak bildirilen kâğıt atık, karışık atık (plastik, cam, metal), atık yağ ve atık pil miktarlarıdır. İkinci veri seti, MEB-MB’nda Ekim 2022-Haziran 2023 tarihleri arasında, araştırmacı tarafından günlük olarak eşlik edilen tartım sonuçlarını içermektedir. İkinci veri setinde, kâğıt atık, karışık atık, atık yağ ve geri dönüştürülemeyen atık miktarları, atıkların Belediye ekiplerine teslim edilmeden önce belirlenmiş ve çalışma veri tabanı (ÇVT) oluşturulmuştur. Her iki veri setinin oluşturulmasında tartımlar için MEB-MB’nda bulunan Dikomsan Universal marka tartım cihazı kullanılmıştır. Aylık toplam atık miktarları, günlük yapılan tartım sonuçlarının toplanması ile elde edilmiştir. Yıllık ortalama atık miktarlarının hesaplanmasında, ölçüm alınan aylara dair atık verileri toplanarak, veri elde edilen ay sayısına bölünmüştür.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mevcut Durum Analizi

MEB, Ankara’daki 5 ilçede ve 8 ayrı lokasyonda 34 ayrı binada hizmet vermektedir. MEB-MB, 9 katlı ve 11.000 m² alana sahip bir binadan oluşmakta olup, 23 birim ve 4185 personeli mevcuttur. Kurumda çalışanların çalışma saatleri, işçiler için 08.00-18.00, memur için ise 09.00-18.00 arasındadır. MEB-MB’nda günlük ziyaretçi sayısının yaklaşık 200 kişi olduğu bildirilmektedir. MEB-MB içerisinde, 1 adet revir, 2 adet yemeklerin pişirildiği yemekhane mutfuğu, yemeğin servis edildiği 2 adet yemekhane, 2 adeti makam mutfuğu olarak kullanılan toplam 5 adet çay ocağı bulunmaktadır. Günlük yemek hizmetinden yararlanan toplam personel ve misafir sayısı yaklaşık 1000 kişidir.

SAYS yapılanması 12/07/2019 tarih ve 30829 Sayılı Sıfır Atık Yönetmeliği (ÇŞİB, 2019) madde 13 kapsamında MEB-MB’nda başlatılmış ve Sıfır Atık Belgesi 02/01/2021 tarihinde alınmıştır. MEB-MB’nda SAYS’ne dair çalışma ekibi belirlenmiş, uygulamaya yönelik gerekli planlamalar yapılmış ve bilinçlendirme amacıyla eğitim ve bilinçlendirme faaliyetleri düzenlenmiştir. SAYS ekibi, bir Şube Müdürü, EÇBS veri giriş sorumlusu ve temel olarak temizlik personellerinden oluşmaktadır. SAYS’nin gereklilikleri değerlendirildiğinde, ağırlıklı olarak temizlik personelinin uygulamalardan sorumlu olduğu ve uygulamaları takip edebilecek sistemsel bir yaklaşımın olmadığı gözlenmektedir. Atıkların ayrı ayrı toplanması, taşınması ve geçici depolama alanına götürülmesi temizlik personelinin sorumluluğundadır. Geçici depolama alanından sorumlu temizlik personeli ise, gelen atıkları tartıktan sonra atığın cinsine göre takip çizelgesine işlemekte ve depolama alanında depolamaktadır. Temizlik personelinin ve temizlik işlerinin yürütülmesinden sorumlu bir temizlik şefi bulunmaktadır. SAYS ile ilgili görevli personelin daha çok temizlik personelinin oluşmasına bağlı olarak, sorumlulukların tanımlanmasında ve çalışanların sistem içine dâhil edilerek katılımının sağlanmasında eksiklikler olduğu gözlenmektedir. Bu durum, sorumlulukların yanlış anlaşılmasına, uygulamalardaki performans düşüklüğüne, sorumlu hissedilmemesine ve sürdürülebilirlik hedeflerinin karşılanmamasına sebep

olabilmektedir. Çalışanların SAYS'ne dâhil edilmesiyle, çalışanlar için daha fazla tatmin, bağlılık ve sadakat, kazanım elde etmek ve organizasyonel davranış geliştirilmesi mümkündür (Veleva vd., 2017).

SAYS'nde görevli personele yönelik 29.05.2020-05.06.2020 tarih aralığı süresince 1 adet kayıt altına alınan eğitim faaliyeti düzenlenmiştir. İlâveten, SAYS'nde görevlendirilen personel tarafından bildirilen 1 adet eğitim faaliyeti daha düzenlendiği, fakat verilen eğitimin kayıtları tutulmadığı belirlenmiştir. Söz konusu eğitim faaliyetleri haricinde bilinçlendirmeye yönelik herhangi bir faaliyet düzenlenmemiştir. İşe yeni başlayan personel için SAYS oryantasyon eğitimleri yapılmamıştır. İlâveten, genel kullanıma uygun yerlerde konumlandırılan atık ayrıştırma kutularının personel tarafından etkin bir şekilde kullanılmadığı gözlenmiştir. Özellikle, SAYS'nde görevli personelin sıklıkla değişmesi, uygulamalarda takipsizliğe ve hatalara yol açmıştır. Personel katılımının artırılması ve işe yeni başlayan personelin adaptasyonunun artırılması için SAYS konusunda rutin düzenlenmesi gereken faaliyetlere ve oryantasyon eğitimlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışanların bilinçlendirilerek katılımının sağlanması ve sürdürülebilirlik kültürünün oluşturulması "Sıfır Atık"a yönelik küresel hareketi ilerletme stratejisinin bir parçasıdır (Veleva vd., 2017).

MEB-MB'nda atık sınıflandırması, kâğıt, karışık atık, geri dönüştürülemeyen (diğer) ve organik atıklar ile atık pil, bitkisel atık yağ olarak yapılmaktadır. Kâğıt ve karışık atıkların tartımları günlük, atık pillerin kutusu doldukça, atık yağların ise biriktikçe tartımları yapılmakta ve EÇBS'ne girilmektedir. Geri dönüştürülemeyen ve organik atıklar ise ayrı toplanmasına rağmen tartımları yapılmamaktadır. Ortak kullanım alanları olan girişler, kat koridorları ve ofis koridorlarına atık ayrıştırma kutuları yerleştirilmiştir. Çalışanların masa altlarında bulunan çöp kutuları toplanmıştır. Çöp kutularının odalardan kaldırılması, personeli atık ayrıştırma kutularına sevk etmek için yapılan genel bir uygulamadır (ÇŞİB, 2020). Fakat söz konusu uygulama yapılırken, atık toplama ve ayrıştırma verimine etki etmemeye dikkat edilmelidir. Atık toplama miktarları, mesafe arttıkça azalmakta olup, çok kullanılan yürüyüş yolları üzerinde atık ayrıştırma kutularının uygun konumlandırılması atık toplamayı ve atık ayrıştırmayı iyileştirebilecek bir faktördür (Leeabai vd., 2019). MEB-MB içerisinde her birimde ve kat koridorlarında 3'lü (Kâğıt-Karışık-Diğer) atık ayrıştırma kutuları, her katın koridorunda tekli atık maske, organik atık ve atık pil kutuları yerleştirilmiştir. Fakat atık toplama ve ayrıştırma verimi inceleyerek atık ayrıştırma kutularında konum değişikliği çalışması yapılması (Leeabai vd., 2019), doğru konumlara erişmek adına önerilmektedir.

MEB-MB'nda SAYS kurulduğunda kâğıt, karışık, organik, pil, bitkisel atık yağ ve geri dönüşmeyen (diğer) atıkların tartımı yapıp kayıt altına alınmıştır. Kayıt altına alınan miktarlardan sonra atıklar, bina dışında atık türüne göre bölümlere ayrılmış geçici depolama alanına taşınmıştır. Fakat çalışmanın yapıldığı Ekim 2022-Haziran 2023 arasında, atık toplama ve geçici depolama işleminde atıklara, karışık evsel atık gibi muamele edildiği gözlenmiştir. Toplama aşamasında atıklar birleştirilerek tek bir poşet içerisinde geçici depolama alanına indirilmiş, tek bir bölgede bir arada depolanmıştır. Bu durum, atıkların yerinde ayrıştırılmasına dair önemin yitirilmesine, tartım verilerinde ve kayıtların tutulmasında aksaklıkların yaşanmasına sebebiyet vermiştir. Hâlbuki atıkların yerinde ayrıştırma uygulamalarının artması ile insanlar atık oluşumu konusunda daha fazla bilinçlendirilebilmekte ve atık oluşumunda azalma gözlenebilmektedir (Edjabou vd., 2021). Ek olarak, doğru bir tartım ve kayıt süreci ile atık yönetimine dair ilerleyen adımlar için etkin bir gösterge sağlanabilmektedir (Veleva vd., 2017).

Yemekhanelerde kâğıt, plastik, yemek atıklarını içerecek şekilde, atık ayrıştırma kutuları yerleştirilmiştir. Yemekhanede atık ayrıştırma, binada yer alan diğer ayrıştırma lokasyonlarına kıyasla çok daha etkin bir şekilde devam etmektedir. Bu durumun, atık ayrıştırma kutularının fiziksel durumları ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çünkü yemekhanede kullanılan atık ayrıştırma kutularının büyüklükleri, ortak kullanım alanlarındaki kutulardan çok daha fazladır. Ayrıca, atık türleri diğerlerine

oranla çok daha belirgin olarak etiketlenmiştir. Atık ayrıştırma kutularının şekilleri, renkleri (Keramitsoglou ve Konstantinos, 2018), işaret ve etiketler (Wu vd., 2018) bireylerin atıklarla ilgili davranışlarını şekillendirmektedir.

Diğer taraftan, organik atıklar ayrıştırılmasına rağmen tartımları yapılmamaktadır. Ayrıca, organik atıklar için kompost makinesi temin edilmiş ama kullanılmamaktadır. Bozuk olduğu bilgisi alınan kompost makinesi, ayrıştırmanın yapılmakta olduğu MEB-MB'nda değil, ek hizmet binasında bulunmaktadır. Bu doğrultuda, organik atıkların yeniden değerlendirilmesi opsiyonu bulunmamakta ve organik atıklar belediye atıkları olarak toplanmaktadır. Günümüzde, gıda, yem ve yakıt için sürekli artan talebi karşılamak ve atıkları, özellikle de organik atıkları yönetmek büyük bir küresel zorluktur. Üretilen gıdanın yaklaşık üçte biri israf edilmekte veya kaybedilmekte (1,3 milyar ton civarı) ve önemli çevresel etkiler (sera gazı emisyonları gibi) oluşturmakta ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Arazi kullanım değişikliği dikkate alınmadan yapılan hesaplamada, gıda israfına yönelik yıllık sera gazı emisyonlarının 3,3 milyar ton CO₂ eşdeğeri olduğu tahmin edilmektedir. Gıda israfının ekonomik ayak izinin ise yılda yaklaşık 750 milyar dolar olduğu raporlanmaktadır (Surendra vd., 2016). Dolayısıyla, kalabalık nüfuslu olan MEB-MB gibi kurumlarda, organik atıkların değerlendirilmesi, çevresel ve ekonomik kazanımları beraberinde getirecektir.

Çizelge 1. EÇBS'ne kaydedilen yıllık atık miktarları

Zaman periyodu	Birim	Atık miktarları (kg)						
		Kâğıt	Karışık	Geri dönüştürülemeyen	Organik	Bitkisel yağ	Pil	Toplam
2020 (son 7 ay)	Atık miktarı (kg)	15827	9439	V.Y.*	V.Y.*	960	27	26253
	Atık oranı (%)	60	36	V.Y.*	V.Y.*	3.8	0.2	100
2021	Atık miktarı (kg)	20868	16076	V.Y.*	V.Y.*	1420	38	38402
	Atık oranı (%)	54	42	V.Y.*	V.Y.*	3.9	0.1	100
2022	Atık miktarı (kg)	38443	48120	V.Y.*	V.Y.*	1950	V.Y.*	88513
	Atık oranı (%)	44	54	V.Y.*	V.Y.*	2	V.Y.*	100
2023 (ilk 6 ay)	Atık miktarı (kg)	13787	8569	V.Y.*	V.Y.*	1530	V.Y.*	23886
	Atık oranı (%)	58	36	V.Y.*	V.Y.*	6	V.Y.*	100

*V.Y.: veri yok.

Atık Miktarlarına Dair EÇBS ve ÇVT Verileri

Toplam atık profili

Atık yönetiminin doğru şekilde uygulanabilirliği için kütle dengesinin kurulması ve atıkların her birinin tartımının yapılması gereklidir. Kuruluşlardaki atık yönetim sistemlerinde kütle dengeleri, sonraki değerlendirme adımları için bir temel oluşturulması için tavsiye edilmektedir. Kütle dengesinin kurulmasıyla mevcut bilgilerin makullüğünün çapraz kontrolü sağlanabilmekte, tarafsız ve anlaşılabilir değerlendirmeler yapılabilmektedir (Allesch ve Brunner, 2014). Çalışma kapsamında MEB-MB'nda 2023 yılının ilk altı ayı değerlendirildiğinde EÇBS'ne girilen toplam atık miktarı 23886 kg (Çizelge1) iken, ÇVT'na kaydedilen miktar 59061 kg'dır (Çizelge 2). Toplam atık miktarlarındaki büyük fark, çoğunlukla EÇBS'ye kaydı girilmeyen geri dönüştürülemeyen (24253 kg) ve organik (8816 kg) atıklardan kaynaklanmaktadır (Çizelge 2). Oransal olarak değerlendirildiğinde, toplam atık miktarının %41-46'sını geri dönüştürülemeyen ve %8-15'ini organik atıklar oluşturmakla beraber, söz konusu verilerin eksik kaydedilmesi ile atık ayrıştırma verimi üzerine yapılabilecek analiz ve değerlendirmelerde hata payı çok yüksek olmaktadır. Örneğin, EÇBS'ne kayıt edilen kâğıt atık oranları

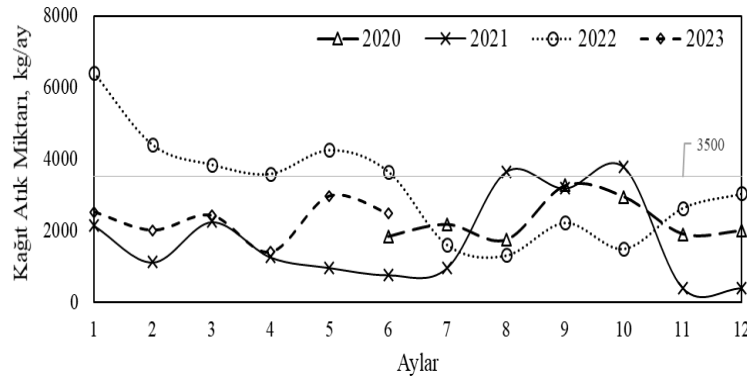
toplam atık miktarının büyük kısmını (%44-60 civarında) (Çizelge 1) oluşturmakta iken, ÇVT ile elde edilen kâğıt atık oranı %26'dır (Çizelge 2). Bu durum, kurumda SAYS kapsamında geri dönüştürülemeyen ve organik atıkların EÇBS'de kayıt altına alınmamasına bağlı olarak, geri dönüştürme potansiyeli oranlarının doğru olarak hesaplanamadığını göstermektedir. Dolayısıyla, gerekli atık yönetimi düzenlemelerinde ve iyileştirme sürecinde aksaklıkların yaşanabileceği muhtemeldir.

Çizelge 2. ÇVT toplam atık miktarları

Dönem	Birim	Atık türü						
		Kâğıt	Karışık	Geri dönüştürülemeyen	Organik	Bitkisel yağ	Pil	Toplam
Ekim -Aralık 2022	Atık miktarı (kg)	7639	4795	13255	2444	1000		29133
	Atık oranı (%)	26	17	46	8	3	0	100
Ocak-Haziran 2023	Atık miktarı (kg)	15428	9034	24253	8816	1530		59061
	Atık oranı (%)	26	15	41	15	3	0	100
Ekim 2022-Haziran 2023	Atık miktarı (kg)	23067	13829	37508	11260	2530		88194
	Atık oranı (%)	26	16	42	13	3	0	100

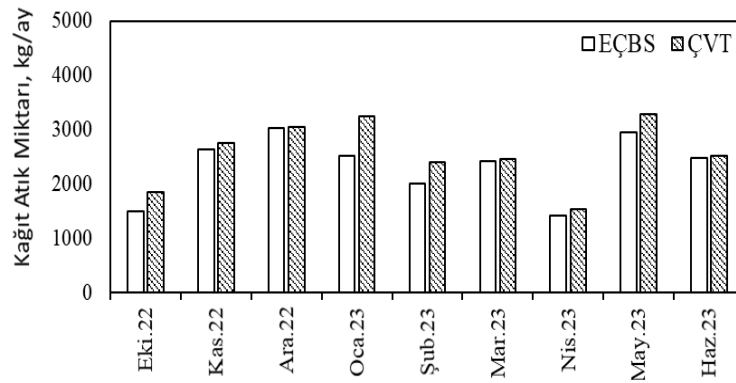
Atık kâğıt miktarları

SAYS kapsamında EÇBS'ne kayıt edilen kâğıt atık miktarları verileri (Şekil 1) incelendiğinde, aylık ortalama 2261, 1739, 3204 ve 2298 kg kâğıt atığı sırasıyla, 2020, 2021, 2022 ve 2023 yıllarında kaydedilmiştir. Söz konusu dört yıla ait verilerin, aylık ortalaması ise 2375 kg/ay olarak hesap edilmektedir. Kâğıt atıklarının miktarındaki, 2021 yılı aylık ortalama miktardaki (1739 kg/ay) azalma ile 2022 yılındaki artışın (3204 kg/ay), Covid-19 pandemisine bağlı olduğu düşünülmektedir. Covid-19 sürecinde, esnek çalışma ile birçok kamu personeli uzaktan çalışmış ve dönüşümlü olarak iş yerlerine gitmişlerdir. Resmi Gazete'de yayımlanan 14/4/2021 tarihli ve 31454 sayılı "COVID-19 Kapsamında Kamu Çalışanlarına Yönelik Tedbirler" konulu 2021/8 sayılı Genelge yürürlükten kaldırılmış olup (RG, 2021), Temmuz 2021 tarihi itibarıyla çalışanlar iş yerlerinde çalışmaya başlamışlardır. Bu süreçten sonra, Ağustos 2021 ve Haziran 2022 ayları aralığında toplam 11 adet veri içinden, aylık 3500 kg ve üstü 8 adet veride en yüksek kâğıt atık miktarları gözlenmiştir (3587-6413 kg/ay). Dolayısıyla, Covid-19 pandemisine bağlı olarak personel sayısının değişmesi atık miktarları, çoğu personelin iş yerinde bulunmamasından kaynaklı olarak azalmaktadır. Pandemi sürecinde, atık miktarının yanı sıra atık üretim kaynağının ve kompozisyonunun da değişebildiği bildirilmektedir (Yousefi vd., 2021, Tripathi vd., 2020).



Şekil 1. SAYS kapsamında EÇBS'ne kayıt edilen kâğıt atık miktarları

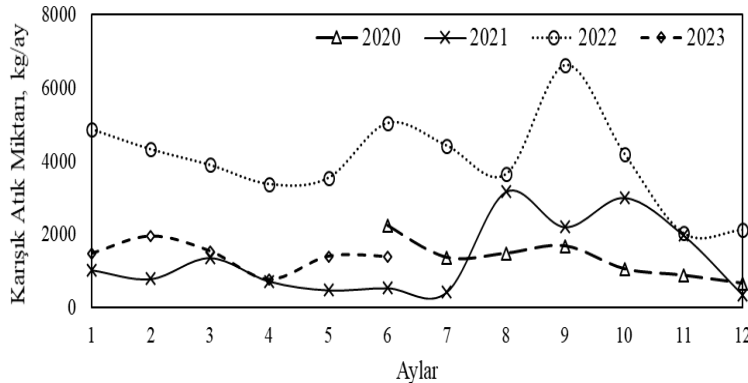
Ekim 2022- Haziran 2023 tarih aralığında, EÇBS sistemine kaydedilen veriler ile yerinde elde edilen ÇVT verileri karşılaştırılmıştır (Şekil 2). Elde edilen bulgulara göre, kâğıt atıklara dair ÇVT verileri (1534-3288 kg/ay), EÇBS’de raporlanan kâğıt verilerinden (1406-3033 kg/ay) daha yüksektir. EÇBS’ne girilen atık miktarlarının ÇVT’ndan daha düşük olması, SAYS’nde görevlendirilen personelin devamlı değişmesi veya konu hakkında yeterli bilgi sahibi olmamalarından kaynaklanmaktadır. Nitekim veri toplanmaya başlanan ilk aylarda (Ekim 2022-Ocak 2023) EÇBS verileri ÇVT verilerinden %28’lere kadar ulaşan bir eksiklik kaydedilmiş iken, son aylarda (Şubat- Haziran 2023) farkın en yüksek %11 olduğu kaydedilmiştir. Söz konusu iyileşme, çalışma kapsamında gerçekleştirilen müdahaleler sonucunda yapılan düzenli tartımlar ve kayıt tutulması ile sağlanmıştır. Çevre bilincini oluşturmadan sıfır atık hedeflerine ulaşmak mümkün olmamaktadır. İlaveten, etkili bir yönetim sistemi ve çevresel iyileşme için planlar, programlar, uygulamalar ve izleme sistemleri oluşturulmalıdır (Song vd., 2015).



Şekil 2. EÇBS ve ÇVT kâğıt atık miktarlarının karşılaştırılması

Karışık atık miktarları

Pandeminin yaşandığı 2020-2021 yıllarında tek kullanımlık plastiklerin daha yaygın kullanılmasına bağlı olarak karışık atıklarda artış olması beklenmektedir (Silva vd., 2020; Vanapalli vd., 2021). Fakat Dünya çapında pandemi sırasında verilen ‘Evde Kal’ direktifi ile işyerlerinde uzaktan çalışma sistemine geçilmiştir. Buna bağlı olarak pandeminin yaşandığı Haziran-Ocak ayları arasında 2020 ve 2021 yıllarında ortalama aylık karışık atık miktarı (sırasıyla 1348 ve 1669 kg/ay), 2022 yılı ortalamasına (4014 kg/ay) göre çok düşük olmuştur (Şekil 3).

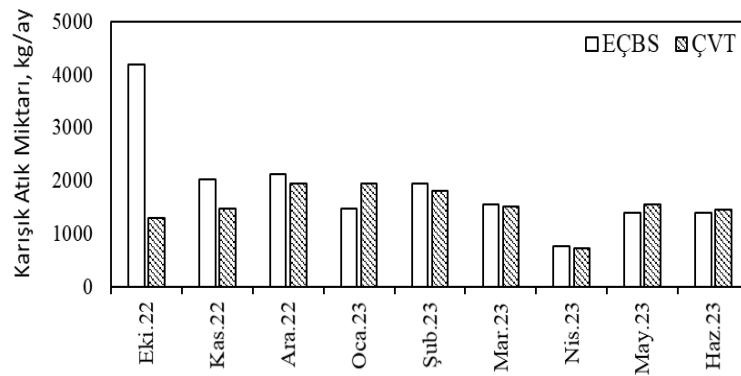


Şekil 3. SAYS kapsamında EÇBS’ne kayıt edilen karışık atık miktarları

Karışık atıklara dair EÇBS ve ÇVT Ekim 2022 verileri karşılaştırıldığında (Şekil 4), EÇBS’ye kaydedilen atık verisinin 4201 kg/ay, yerinde yapılan ölçümlerde ise aynı verinin 1306 kg/ay olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla, atık miktarlarının bildirimlerinde bireysel hatalara rastlanabilmektedir. Atık verilerinin hatalı bildirilmesi atık verilerinin, atık yönetim sisteminin başarılı bir şekilde yürütülmesi ve oluşabilecek vergi ve cezaların önlenmesi için önemine dair bilgi ve bilinç yetersizliğinden kaynaklanması mümkündür. Ayrıca, söz konusu hatalar tartım veya hesaplamalardaki yanlışlıklardan

kaynaklanabilmektedir. Diğer taraftan, atıkların miktarı ve bileşimi SAYS'nin planlanması, uygulamaya koyulması ve optimizasyonu için gerekli temel bilgi niteliğindedir. İlâveten, atık yönetimi ile ilgili yasal mevzuatlar çoğunlukla, atık üretimine dair bilgilerin doğru ve güvenilir olmasını gerektirmektedir (Beigl vd., 2008).

Kâğıt atık verilerinde gerçekleştirilen müdahaleler ile Şubat- Haziran 2023 tarihleri arasında gözlenen iyileşme (Şekil 2), karışık atık miktarları için de geçerli olmuştur (Şekil 4). Söz konusu zaman aralığında tartım verileri arasında maksimum %7 fark gerçekleşmiş olup, EÇBS ve ÇVT veri kaynaklarındaki değerler birbirine yaklaşmıştır. Fakat birebir aynı sonuçlar elde edilememiştir. Bu durumun hesaplama hatası veya sisteme yanlışlıkla eksik gün girilmesi sonucu olduğu tahmin edilmektedir. Atık verilerinin tutarsızlığı daha önceki çalışmalarda belirtildiği üzere farklı işletmelerde karşılaşılmış olan bir durumdur. Bu tutarsızlık sebebiyle atığın kaynağında azaltılması ve yeniden kullanımına ilişkin etkili göstergelerden mahrum kalınmaktadır (Veleva vd., 2017).



Şekil 4. EÇBS ve ÇVT karışık atık miktarlarının karşılaştırılması

Bitkisel atık yağ

Bitkisel atık yağları; mutfak ve yemekhane gibi yerlerden yemek yapımı sonucunda oluşmuş kullanılmış kızartmalık yağlar ile son kullanma tarihi geçmiş katı ve sıvı yağlar oluşturmaktadır. EÇBS'ne kaydedilen bitkisel atık yağ miktarları yıllık olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda, 2020-2023 yılları aralığında her yıl için sırasıyla 960, 1420, 1950 ve 1530 kg/yıl atık kaydedilmiştir. 2023 yılı verisi ilk altı ayı içermektedir. 2020 ve 2021 yılındaki düşük bitkisel atık yağ miktarları, Covid-19 sebebiyle yemekhanelerin nispeten daha az kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre; bitkisel atık yağlar kaynağında azaltılmalı, oluşması haline ise ayrı toplanmalı ve geri kazanılmalıdır (ÇSİB, 2015 b). Bitkisel atık yağların yıllık genel üretimi, Avrupa Birliği ülkelerinde yaklaşık 1 milyon ton/yıl, Dünya'da ise yaklaşık 190 milyon ton/yıl'dır (Mannu vd., 2020). Atık bitkisel yağların uygun şekilde yönetilemediği durumda, ekonomik ve çevresel problem oluşturmakta ve enerji içeriği yüksek, değerli bir kaynağın kaybına yol açmaktadır (Ortner vd., 2016). İlâveten, atık su giderlerine döküldüğünde, atık su arıtma tesislerini olumsuz etkilemekte ve katılaştıklarında hızla kanalizasyon borularının tıkanmasına neden olabilmektedir (Refaat, 2010). Atık yağlarla yapılan bir çalışmada; Finlandiya'daki atık yağ yönetim sistemi, ana sistem bileşenlerini belirlemek ve aralarındaki etkileşimleri tanımlamak için sistem düşüncesi yaklaşımı kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları ile atık yağ yönetimi performansını etkileyen ana faktörler belirlenmiştir. Atık yağ yönetim sistemi analizi resmi toplama sistemindeki atık yağ toplama oranında 6 yılda %30'dan fazla artış olduğu gözlenmiştir (Kapustina vd., 2014). Dolayısıyla, doğru yönetim stratejilerini uygulama ile atık yağların geri kazanımı da sağlanabilmektedir.

Atık piller

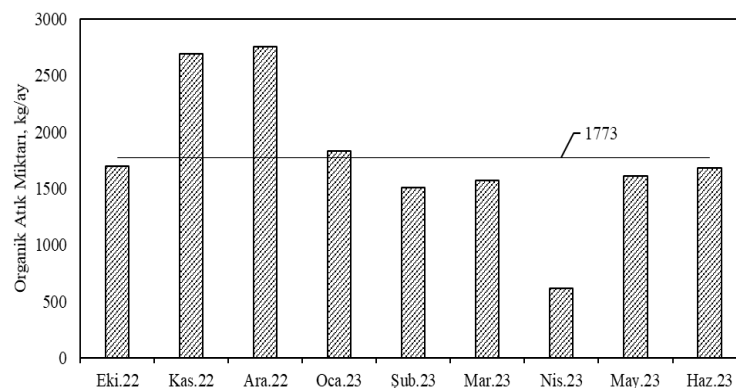
MEB-MB'nda; 2020 yılında 27 kg, 2021 yılında ise 38 kg atık pil bilgisi kaydedilmiştir. 2022 yılına dair atık pil verisine ulaşılamamış, 2023 yılı ise sene sonunda tartımı yapılarak belli olacaktır. Bu

durum, uygulanmakta olan SAYS'nde atık yönetiminin kavramsal olarak anlaşılabilmesi ve dolayısıyla benimsenememesine bağlı yönetsel eksikliklerin olduğunu sergilemektedir. Çeşitli taşınabilir elektrikli aletlerin ve elektronik araçların kullanımlarının hızla artmasıyla birlikte atık pillerin miktarı da hızla artmaktadır. Atık piller, büyük miktarlarda cıva, kurşun, kadmiyum, krom gibi ağır metaller ve aşındırıcı elektrolitler içermekte ve dolayısıyla ekolojik çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedirler (Song vd., 2016). Atık pillerin etkili bir şekilde geri dönüştürülmesiyle atık pillerden kaynaklanan çevre kirliliği önlenmekte ve içeriğindeki metal bileşenleri etkili bir şekilde geri kazanılmaktadır. Bu sayede, işlenmemiş metal kaynaklarına olan talep hafifletilmekte ve ekonomik faydalar sağlanabilmektedir (Wang vd., 2014). Song vd. (2016)'nin yapmış olduğu çalışmada, atık pil geri dönüşümünün çevresel ve sosyal açıdan faydalı olduğu ifade edilmektedir. Ancak, atık pil geri dönüşüm işletmelerinde, yalnızca atık pillerin hammadde kaynağı olarak kullanılması durumunda üretim sırasında düşük kar elde edildiği belirtilmektedir. Bu durumun telafisi için üç yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler, işletme tarafından mevcut ham maddeleri desteklemek için ham cevherin kullanılması, ham cevher kullanılmadan katma değeri yüksek alt ürünlerin yüzdesinin artırılması ve yönetimlerden ekonomik destek alınmasıdır. Bu kapsamda, atık pil geri dönüşüm sektörünün geliştirilmesinde atık üreticilerinin bağlı oldukları yönetimlerin desteği büyük önem arz etmektedir. Atık pillerin ayrı toplanması ve kayıt altına alınması, geri kazanım tesisleri ile ekonomik kazançları da göz önüne alınarak anlaşmaların yapılması gerekmektedir.

Organik atıklar

MEB-MB bünyesinde oluşan organik atıkların geri dönüşümü sağlanamadığından dolayı tartımının yapılmadığı ve dolayısıyla atık miktarının EÇBS'ne girilmediği gözlenmektedir. Bu durumun, organik atıkların geri dönüşümü için alınan kompost makinesinin bozuk olması ve MEB-MB'nda değil, ek hizmet binasında bulunması veya organik atıkların yönetimi için gerekli planlamanın yapılmamış olmasından kaynaklanması muhtemel görülmektedir.

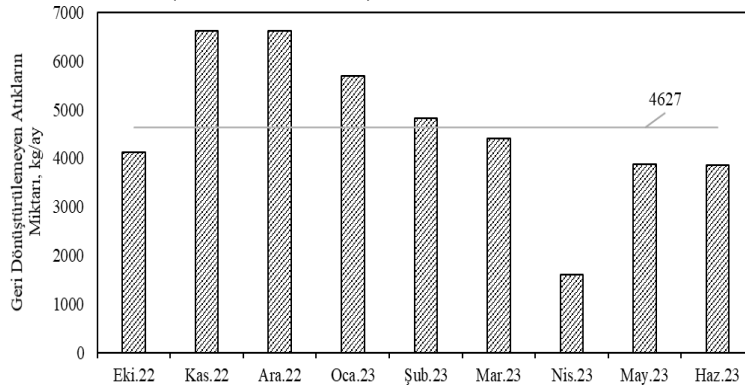
Ekim 2022 ile Haziran 2023 tarihleri arasındaki süreçte MEB-MB'nda organik atıklar, günlük olarak ölçülerek aylık ortalamaları alınmış ve ÇVT verileri oluşturulmuştur. ÇVT verilerine göre (Şekil 5) organik atık miktarlarının Nisan 2023 ayı hariç yaklaşık 1500-2800 kg/ay civarında olduğu kaydedilmiştir. Nisan ayında MEB-MB'nda tartılan organik atık miktarının az olması (614 kg/ay) Ramazan ayına denk gelmesinden dolayıdır. Ekim 2022 ile Haziran 2023 tarihleri arasında kalan dokuz ayın ortalama organik atık miktarı 1773 kg/ay olarak hesaplanmaktadır. Kasım-Aralık 2022 ve Nisan 2023 ayları dışındaki altı ayda oluşan süreçte, organik atık miktarı ortalama civarında (± 114 kg) seyretmektedir. Ramazan ayı dışında son 5 ayın değerlerinin ortalamaya yakın olması (1507-1681 kg/ay), personele tartımlarda eşlik edilmesi sonucunda atık yönetim faaliyetleri konusunda hassasiyetin artmasının bir sonucudur.



Şekil 5. ÇVT'na kaydedilen organik atık miktarları

Geri dönüştürülemeyen atık miktarları

ÇVT verilerine göre (Şekil 6), dokuz ay boyunca geri dönüştürülemeyen atık oluşum miktarı aylık ortalama 4627 kg'dır. En yüksek geri dönüştürülemeyen atık oluşum miktarları Kasım 2022 ile Ocak 2023 arasında (5691-6634 kg/ay) gözlenmiştir. Şubat 2023 tarihinde oluşan geri dönüştürülemeyen atık miktarının ortalamaya yaklaştığı (4818 kg/ay) ve sonraki aylarda ise ortalamanın altında kaldığı (1602-4406 kg/ay) gözlenmektedir. Bu durum, özellikle Şubat 2023 sonrasında çalışma sırasında yapılan müdahaleler ile ayrıştırmanın daha etkin gerçekleştiğini işaret etmektedir. Geri dönüştürülemeyen atıkların EÇBS'ne veri girişi yapılmamaktadır. Tartım yapılmamasına gerekçe olarak geri dönüştürülemeyen atıklardan bir kazanım olmadığı bildirilmiştir. Fakat geri dönüştürülemeyen atıklardan enerji eldesi (Quaghebeur vd., 2013) gibi farklı yöntemlerle yararlanmak mümkündür. Atıktan enerji eldesi, geri dönüştürülemeyen atıkların çeşitli işlemlerle kullanılabilir ısı, elektrik veya yakıtta dönüştürme işlemi olup, fosil yakıtların tüketiminin ve ilişkili karbon emisyonlarının azaltılmasına yardımcı olmaktadır (Saha vd., 2017).



Şekil 6. ÇVT verilerine göre geri dönüştürülemeyen atık miktarlarının aylara göre değişimi.

SAYS uygulamalarında gözlenen iyileşmeler

SAYS'nin MEB-MB bünyesinde yürütülen çalışma kapsamında, her gün Bakanlık binasına gidilerek gözlem ve ÇVT oluşturmak için tartımlar yapılmıştır. Eşlik edilen çalışmalar sonucunda, MEB-MB'nda SAYS uygulamalarında iyileşmeler olduğu gözlenmiştir. Örneğin, geri dönüştürülemeyen atık miktarı aylara göre azalmıştır. Bu azalma atıkların ayrıştırma işleminin doğru uygulanmaya başladığını ve olası atık azaltımı faaliyetlerinin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Atık azaltımı ve/veya kaynağında önleme sürdürülebilir kalkınmanın temelini oluşturmaktadır. İlâveten atık azaltımı, yeniden kullanımı ve geri dönüşümü bireysel, kurumsal ve toplumsal olarak işleyen bir sisteminin varlığını ifade etmektedir. Bu kapsamda, çöp ile değerlendirilebilir atıkların ayrıştırılması, doğal kaynakların ve diğer tüketilen ürünlerin sınırlı ölçüde kullanılmasını sağlayarak, bireysel atık yönetimi konusunda başarıyı temsil etmekte ve toplumsal çevre bilincinin artmasına imkân vermektedir (Aygül vd., 2018). İlâveten, yerinde aktif katılımı, personelin uygulamadaki hataları tespit edilebilmiş ve bilinçlendirme çalışmaları yapılmıştır. Bu doğrultuda, atık toplama ve geçici depolama işleminde yapılan hatalar için, personele atığın türüne göre ayrı toplanması ve depolanması gerektiği anlatılmış, atığın toplanırken birleştirilmesi engellenmiş ve türüne göre ayrı olarak toplanan atıklar tartımı yapıldıktan sonra yine ayrı olarak geçici depolama alanlarında birikimi sağlanmıştır (Şekil 7). Ayrıca, yapılan gözlemler sonucunda atık cinsine göre belirlenen renkli poşetlerin kullanımı sırasında bilgi karışıklığı ve hatalar olduğu gözlenmiştir. Bu problemler, atık türüne göre belirlenen renk kodları için bilgilendirme çalışmaları ile giderilmeye çalışılmıştır. Bilinçlendirme faaliyetlerinin düzenli takibi ile doğru uygulamalara erişebilmenin mümkün olduğu gözlenmiştir. Yetkililerle görüşülerek sistemin ilerleyişinde yanlışlıkların ve eksikliklerin giderilmesi adına, MEB-MB SAYS görevlileri tarafından

verilen eğitim ve bilinçlendirme faaliyetlerinin artırılması ve belirli periyotlarla tekrarlanması gerektiği ifade edilmiştir. Ayrıca, uygulanabildiği koşullarda, uyarıcı tabela ve etiketlerin kullanımı ile bu tür hataların azaltılabileceği belirtilmiştir. Diğer yandan EÇBS'ne girilen ve ÇVT için toplanan atık miktarlarında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2 ve Şekil 4). Söz konusu iki veri seti karşılaştırılarak, hatanın sebebi tespit edilmeye çalışılmıştır. Yapılan inceleme sonucunda, EÇBS'ne veri girişi yapılırken, plastik ve cam atık miktarlarının hem ayrı olarak hem de “karışık (plastik-cam-metal) atık” başlığı altında raporlandığı tespit edilmiştir. Bu konu hakkında, tartımda görevli personel, EÇBS sorumlusu ve atıkları almada görevli belediye personeli ile görüşülerek, veriler arasındaki uyumsuzluk giderilmiştir. Bu doğrultuda, plastik, cam ve metal atıklara dair EÇBS veri girişlerinin tek başlık altında (karışık (plastik-cam-metal) atık) yapılması sağlanmıştır.



Şekil 7. MEB-MB bünyesinde yürütülen çalışma kapsamında iyileştirmeler: (a) MEB-MB'nda SAYS çalışmasından önce, (b) MEB-MB'nda SAYS çalışmasından sonra

SONUÇ

Yapılan çalışmada, kamu kurumlarında SAYS uygulamalarının değerlendirilmesine ve geliştirilmesine dair bir kurum örneği olarak MEB-MB incelenmiştir. Sürdürülebilir tüketim ve stratejik bir atık yönetim sistemi gerektiren “Sıfır Atık” stratejisinin uygulanması ile bireysel, kurumsal ve toplumsal olarak daha fazla çaba göstererek, atık miktarının en aza indirilebileceği ve atık yönetiminin daha etkin olabileceği ortaya konulmuştur. Etkin stratejilerin uygulanması ile atık ayrıştırma veriminin yükseltilmesi, bilinç düzeyinin artırılması ve hatalı uygulamaların minimize edilmesinin mümkün olduğu gözlenmiştir. Bu kapsamda, üst yönetimlerin sıfır atık kavramına yönetim sistemi çerçevesinde bakış açısı oluşturması ve etkin rol oynaması ile atık yönetiminin daha başarılı olacağı sonucuna varılmıştır. Çalışma, SAYS'ni kurmuş ve kuracak olan tüm kurum ve kuruluşlarda eğitim faaliyetlerinin, denetim mekanizmalarının ve teşvik edici etkinliklerin artırılması ile daha etkili atık yönetimine ulaşılabileceğine önemli bir örnek oluşturmaktadır. MEB-MB'nin SAYS'nin başarılı olmasını sağlayabilmek adına, kurum çalışanları için teşvik edici politikaların oluşturulması, kurum içinde etkili iletişim stratejilerinin geliştirilmesi ve denetim mekanizmalarının kurulması önerilmektedir. Ayrıca, atık ayrıştırma, geri dönüşüm, sürdürülebilir tüketim alışkanlıkları ve çevre bilinci gibi konularda eğitimlerin düzenlenmesi ve sürekli takibi gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmada katkılarından dolayı Milli Eğitim Bakanlığı Merkez Binası çalışanlarına teşekkürlerimizi sunarız

Çıkar Çatışması

Herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamışlardır. Emine Malkoç: Çalışma planını yapmış, veri toplamayı yönlendirmiştir. Makale yazım aşamasında katkıda bulunmuştur. Merve Aydemir: Veri toplamış ve analizlerini yapmıştır. Saha ile bağlantıyı sağlamıştır. Nilüfer Ülgüdür: Çalışma tasarımını ve makaleyi yazmıştır. Analizlerin yapılmasına katkıda bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- AB (2008). Atık Çerçeve Direktifi (Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council). Avrupa Birliği Komisyonu (AB). Erişim adresi: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02008L0098-20180705> (Erişim adresi: 07.08.2023)
- AB (2023). Avrupa Birliği Komisyonu (AB), Energy, Climate change, Environment, Environment. Erişim adresi: https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive_en (Erişim adresi: 07.08.2023).
- Abubakar, I.R., Maniruzzaman, K.M., Dano, U.L., AlShihri, F.S., AlShammari, M.S., Ahmed, S.M.S., Al-Gehlani, W.A.G & Alrawaf, T.I. (2022). Environmental sustainability impacts of solid waste management practices in the Global South. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(19), 12717. doi: 10.3390/ijerph191912717
- Akın, B. (2020). Erciyes Üniversitesi'nde Sıfır Atık Projesinin Geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Allesch, A., & Brunner, P. (2014). Assessment methods for solid waste management: A literature review. *Waste Management & Research*, 32, 461 - 473. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1177/0734242X14535653>
- Aygül, H. H., & Yıldız, D. (2018). Kentsel katı atık yönetimi kapsamında “çevreci komşu kart uygulaması”. *Mediterranean Journal of Humanities*, 8(2), 79-100.
- Beigl, P., Lebersorger, S., & Salhofer, S. (2008). Modelling municipal solid waste generation: A review. *Waste Management*, 28 (1), 200-214. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.011>
- Bilgili, M. Y. (2020). Katı Atık Yönetiminde Kullanılan Bazı Kavramlar ve Açıklamaları. *Avrasya Terim Dergisi*, 88-97.
- Bilgili, M. Y. (2021). Sıfır Atık Yaklaşımının Kökenleri ve Günümüzdeki Anlamı. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 683-703.
- Çetinkaya, M. S. (2019). Sıfır Atık Yaklaşımının Geri Kazanılabılır Atık Kağıt Miktarı ve Kalitesine Etkisi: Akdeniz Bölgesi ve Ege Bölgesi Pilot Örnek. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- ÇŞİB (Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı). (2015b). Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, 06.06.2015, RG No: 29378
- ÇŞİB (2019). T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Sıfır Atık Yönetmeliği. Resmi Gazete. Resmi Gazete No: 12/7/2019, Resmi Gazete Tarihi: 30829.
- ÇŞİB (2020). T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Sıfır Atık Yönetim Sistemi Uygulama Kılavuzu: Kurum ve Kuruluş. Erişim adresi: <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/sakurum-20200914211143.pdf>
- Edjabou, M., Takou, V., Boldrin, A., Petersen, C., & Astrup, T. (2021). The influence of recycling schemes on the composition and generation of municipal solid waste. *Journal of Cleaner Production*, 295, 126439. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126439>

- Er, M. K. (2012). Sıfır Atık Yönetimi ve Ofis Tipi Binalarda Uygulanması. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Ferronato, N., & Torretta, V. (2019). Waste mismanagement in developing countries: A review of global issues. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(6), 1060. doi: 10.3390/ijerph16061060.
- Gül, M. (2020). Türkiye’de Atık Yönetimi ve Sıfır Atık Projesinin Değerlendirilmesi: Ankara Örneği. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Kapustina, V., Havukainen, J., Virkki-Hatakka, T., & Horttanainen, M. (2014). System analysis of waste oil management in Finland. *Waste Management & Research*, 32(4), 297–303.
- Karaman, S. (2019). Kayseri Şehir Hastanesi Örneği Sıfır Atık Projesinin Geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Keramitsoglou, K. M., & Konstantinos, P. T. (2018). Public participation in designing the recycling bins to encourage recycling. *Sustainability*, 10 (4), 1240. Erişim adresi: <https://doi.org/10.3390/su10041240>
- Kihila, J.M., Wernsted, K., & Kaseva, M. (2021). Waste segregation and potential for recycling -A case study in Dar es Salaam City, Tanzania. *Environmental Chemistry, Pollution & Waste Management, Sustainable Environment*, 7(1), 1–13. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1080/27658511.2021.1935532>
- Leeabai, N., Suzuki, S., Jiang, Q., Dilixiati, D., & Takahashi, F. (2019). The effects of setting conditions of trash bins on waste collection performance and waste separation behaviors; distance from walking path, separated setting, and arrangements. *Waste Management*, 94, 58–67. doi:10.1016/j.wasman.2019.05.039
- Mandpe, A., Paliya, S., Gedam, V.V., Patel, S., Tyagi, L., & Kumar, S. (2023). Circular economy approach for sustainable solid waste management: A developing economy perspective. *Waste Management and Research*, 41, 499–511. doi: 10.1177/0734242X221126718
- Mannu, A., Garroni, S., Porras, J. I., & Mele A. (2020). Available Technologies and Materials for Waste Cooking Oil Recycling. *Processes*, 8, 366. doi: 10.3390/pr8030366
- Negrete-Cardoso, M., Rosano-Ortega, G., Álvarez-Aros, E.L., Tavera-Cortés, M.E., Vega-Lebrún, C. A., & Sánchez-Ruiz, F. J. (2022). Circular economy strategy and waste management: a bibliometric analysis in its contribution to sustainable development, toward a post-COVID-19 era. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 61729–61746. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18703-3>
- Ortner, M. E., Müller, Schneider, W. I., & Bockreis, A. (2016). Environmental assessment of three different utilization paths of waste cooking oil from households. *Resources, Conservation and Recycling*, 106, 59-67.
- Ömürbek, V., Erk, Ç., & Herek, S. (2019). Üniversitelerde Atık Yönetimi Uygulamaları. *Süleyman Demirel Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 124-161.
- Quaghebeur, M., Laenen, B., Geysen, D., Nielsen, P., Pontikes, Y., Gerven, T., & Spooren, J. (2013). Characterization of landfilled materials: screening of the enhanced landfill mining potential. *Journal of Cleaner Production*, 55, 72-83. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2012.06.012>
- Refaat A A. (2010). Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (1), 183-213.
- RG (Resmi Gazete) (2021). “COVID-19 Kapsamında Kamu Çalışanlarına Yönelik Tedbirler” konulu 2021/8 sayılı Genelge. Erişim adresi: <https://resmigazete.gov.tr/14.04.2021>.

- Saha H. N., Auddy, S., Pal, S., Kumar, S., Pandey, S., Singh, R., Singh, A. K., Banerjee, S., Ghosh, D., Saha, S. (2017). Waste management using Internet of Things (IoT). 8th Annual Industrial Automation and Electromechanical Engineering Conference (IEMECON). Bangkok, Thailand, 359-363. doi: 10.1109/IEMECON.2017.807962
- Silva, A., Prata, J., Walker, T., Campos, D., Duarte, A., Soares, A., Barceló, D., & Rocha-Santos, T. (2020). Rethinking and optimising plastic waste management under COVID-19 pandemic: Policy solutions based on redesign and reduction of single-use plastics and personal protective equipment. *The Science of the Total Environment*, 742, 140565 - 140565. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140565>
- Song, Q., Li, J., & Zeng, X. (2015). Minimizing the increasing solid waste through zero waste strategy. *Journal of Cleaner Production*, 104, 199–210. doi:10.1016/j.jclepro.2014.08.027
- Song, X., Hu, S., Chen, D., & Zhu, B. (2016). Estimation of waste battery generation and analysis of the waste battery recycling system in China. *Journal of Industrial Ecology*, 21, 1. doi: 10.1111/jiec.12407
- Surendra, K. C., Olivier, R., Tomberlin, J. K., Jha, R., & Khanal, S. K. (2016). Bioconversion of organic wastes into biodiesel and animal feed via insect farming. *Renewable Energy*, 98, 197–202. doi:10.1016/j.renene.2016.03.022
- Tripathi, A., Tyagi, V. K., Vivekanand, V., Bose, P., & Suthar, S. (2020). Challenges, opportunities and progress in solid waste management during COVID-19 pandemic. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100060.
- Ulaşlı, K. (2018). Geri Kazanılabilir Atıkların Yönetimi ve Sıfır Atık Projesi Uygulamaları: Kadıköy Belediyesi. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Vanapalli, K. R., Sharma, H. B., Ranjan, V. P., Samal, B., Bhattacharya, J., Dubey, B. K., & Goel, S. (2021). Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic. *Science of The Total Environment*, 750, 141514.
- Vaverková, M.D., Maxianová, A., Winkler, J., Adamcová, D., & Podlasek, A. (2019). Environmental consequences and the role of illegal waste dumps and their impact on land degradation. *Land Use Policy*, 89, 104234. doi: 10.1016/j.landusepol.2019.104234
- Veleva, V., Bodkin, G., & Todorova, S. (2017). The need for better measurement and employee engagement to advance a circular economy: Lessons from Biogen's "zero waste" journey. *Journal of Cleaner Production*, 154, 517–529. doi:10.1016/j.jclepro.2017.03.177
- Wang, X., G. Gaustad, C. W. Babbitt, and K. Richa. (2014). Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resources, Conservation and Recycling*, 83, 53–62.
- Wu, D.W.-L., Lenkic, P. J., DiGiacomo, A., Cech, P., Zhao, J., & Kingstone, A. (2018). How does the design of waste disposal signage influence waste disposal behavior?. *Journal of Environmental Psychology*, 58, 77-85. doi: 10.1016/j.jenvp.2018.07.009
- Yousefi, M., Oskoei, V., Jonidi Jafari, A., Farzadkia, M., Hasham Firooz, M., Abdollahinejad, B., & Torkashvand, J. (2021). Municipal solid waste management during COVID-19 pandemic: effects and repercussions. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(25), 32200-32209.
- Zaman, A. (2015). A comprehensive review of the development of zero waste management: lessons learned and guidelines. *Journal of Cleaner Production*, 91, 12-25. Erişim adresi : <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.12.013>.

Atf İçin: Yıldız, S. ve Olgaç, B. (2024). Üniversite Öğrencilerinin Çevre Okuryazarlıklarının Farklı Değişkenler Açısından İncelenmesi: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Örneği. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 140-155.

To Cite: Yıldız, S. & Olgaç, B. (2024). Examining University Students' Environmental Literacy in Terms of Different Variables: The Case of Sivas Cumhuriyet University. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 140-155.

Üniversite Öğrencilerinin Çevre Okuryazarlıklarının Farklı Değişkenler Açısından İncelenmesi: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Örneği

Sayiter YILDIZ^{1*}, Buse OLGAÇ¹

Öne Çıkanlar:

- Çevre okuryazarlığı
- Eğitim
- İstatistik

Anahtar Kelimeler:

- Çevre okuryazarlığı
- Çevre eğitimi
- Bilgi alt boyutu
- Tutum alt boyutu

ÖZET:

Bu çalışmada Sivas Cumhuriyet Üniversitesi öğrencilerinin çevre okuryazarlıklarının farklı değişkenler açısından incelenmesi amaçlanmıştır. Çevre okuryazarlığı ölçeği bilgi alt boyutu, tutum alt boyutu, çevresel davranış alt boyutu ve çevresel algı alt boyutu olmak üzere dört alt boyuttan oluşmaktadır. Verilerin değerlendirilmesinde hangi testin kullanılacağını belirlemek için Kolmogorov-Smirnov normallik testi uygulanmıştır. Normal dağılım gösteren iki kategorili değişkenler için t testi, ikiden fazla kategoriye sahip değişkenler için ANOVA testi kullanılmıştır. Normal dağılım göstermeyen iki kategorili değişkenler için Mann Whitney U testi ve ikiden fazla kategoriye sahip değişkenler için Kruskal Wallis H testi kullanılmıştır. Ayrıca normal dağılım gösteren verilerin ikili karşılaştırmalarında gruplar homojen varyanslı ise Tukey, homojen varyanslı değilse Welch testi kullanılmıştır. Öğrencilerin %15.8'i 1. sınıf, %35.3'ü 2. sınıf %15.8'i 3. sınıf ve %33.1'i 4. sınıf öğrencisidir. Çalışmada öğrenciler çevre okuryazarlığı ölçeğinin bilgi alt boyutundan 13.07±2.70, tutum alt boyutundan 70.53±9.08, çevresel davranış alt boyutundan 41.41±6.34 ve çevresel algı alt boyutundan ise 10.76±1.87 puan almışlardır. Çalışma da çevresel okuryazarlık alt boyutlarının cinsiyet, sınıf, yaş, yaşadığı yer gibi farklı değişkenlere göre anlamlı düzeyde farklılaştığı ancak anne babanın çalışma durumu, eğitim durumu, gelir düzeyi gibi bazı değişkenlerden ise etkilenmediği sonucuna varılmıştır.

Examining University Students' Environmental Literacy in Terms of Different Variables: The Case of Sivas Cumhuriyet University

Highlights:

- Environmental literacy
- Education
- Statistics

Keywords:

- Environmental literacy
- Environmental education
- Knowledge sub-dimension
- Attitude sub-dimension

ABSTRACT:

In this study, it is aimed to examine the environmental literacy of Sivas Cumhuriyet University students in terms of different variables. The environmental literacy scale consists of four sub-dimensions: knowledge sub-dimension, attitude sub-dimension, environmental behavior sub-dimension and environmental perception sub-dimension. Kolmogorov-Smirnov normality test was applied to determine which test to use in the evaluation of the data. T-test was used for two-category variables with normal distribution, and ANOVA test was used for variables with more than two categories. The Mann Whitney U test was used for the two-category variables that did not show normal distribution, and the Kruskal Wallis H test for the variables with more than two categories. In addition, in pairwise comparisons of normally distributed data, Tukey test was used if the groups had homogeneous variance, and Welch test was used if there was no homogeneous variance. 15.8% of the students are 1st grade, 35.3% are 2nd grade, 15.8% are 3rd grade and 33.1% are 4th grade students. In the study, students were 13.07±2.70 from the knowledge sub-dimension of the environmental literacy scale, 70.53±9.08 from the attitude sub-dimension, 41.41±6.34 from the environmental behavior sub-dimension, and 10.76±1.87 from the environmental perception sub-dimension. In the study, it was concluded that environmental literacy sub-dimensions differed significantly according to different variables such as gender, class, age, and place of residence, but it was not affected by some variables such as mother's working status, education status, income level.

¹Sayiter YILDIZ ([Orcid ID: 0000-0002-3382-2487](https://orcid.org/0000-0002-3382-2487)), Buse OLGAÇ ([Orcid ID: 0000-0003-1032-7544](https://orcid.org/0000-0003-1032-7544)) Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sayiter YILDIZ, e-mail: sayildiz@cumhuriyet.edu.tr

Bu çalışma Buse OLGAÇ'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval: Bu makalede yer alan anket çalışması için "Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Sosyal ve Beşeri Bilimler Kurulu"nun 29.10.2021 tarih ve 91596 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı alınmıştır.

GİRİŞ

Çevre sorunlarının artmasının temel nedenlerinden biri, insanın çevre üzerindeki olumsuz etkisidir. İnsanlar kirlilik ve doğal kaynakların aşırı tüketimi gibi çevre sorunlarına neden olmaktadır (Ogueri, 2004). Hızla artan çevre sorunları ve bu sorunların canlı yaşamını etkileyecek boyutlara ulaşması eğitimcileri, sorunlar ortaya çıkmadan engelleyebilecek bilince ve bilgiye sahip, çevre okuryazarı bireylerin yetiştirilmesi konusunda çalışmalara yönlendirmiştir (Kıyıcı ve ark., 2014). Eğitim çevreye karşı farkındalık yaratmak için temel kavramdır.

Çevre eğitimi 1960'ların ortalarında ayrı bir alan olarak ortaya çıkmış ve Doğal Kaynak Koruma Eğitimi, Doğa Eğitimi, Kaynak Kullanım Eğitimi, Yaygın Eğitim, Coğrafya Eğitimi ve Fen Eğitimi gibi birçok disiplinden yararlanmaktadır. Çevre eğitimi gücünü bu kaynaklardan almaktadır. Ancak odak noktası, doğa ve sosyal sistemler arasındaki ortak ilişkiler, insanlığın doğa ile olan ilişkisi, teknoloji ve tercihler ve insan yaşamı boyunca devam eden gelişimsel öğrenmedir (Roth, 1992). Bu noktada Çevre eğitimi, bireylerin bazı çevre problemleri ile ilgili çözümler sunmaları, çevreye karşı olumlu tutum ve alışkanlıklar kazanmaları için gerekli bilgi, beceri ve davranış gibi kazanımları elde etmeleri için yapılan çin her türlü girişim olarak tanımlanabilir (Özer ve Gökçeli, 2022). Diğer bir deyişle, toplumdaki tüm insanları çevre hakkında bilgilendirmek, farkındalık yaratmak ve sorunların çözümüne aktif katılımı sağlamaktır (Özey, 2009).

Çevre eğitiminin temel hedefi çevre okuryazarlığının yaygınlaştırılmasıdır (Teksöz ve ark., 2010). Çevre okuryazarlığı, sosyo-ekonomik, politik, kültürel, tarihi ve ekolojik koşullardan etkilenen kişisel bir öğrenme sürecidir. Başka bir ifadeyle çevresel sistemlerin sağlıklı işleyişini algılama ve yorumlama kapasitesi ile bu sistemlerin korunmasını ve geliştirilmesini sağlayacak uygun kararları verebilme kapasitesidir (Roth, 1992). Moseley (2000)'e göre bu süreç çevre sorunlarına karşı oluşan farkındalık ile başlar. Sorunlarla ilgili kaygı ve beraberinde elde edilen bilgi düzeyi ile devam eder. Son olarak sorunların çözümüne yönelik davranışları sergileme ile sona erer. Morrone ve ark., (2001)'e göre çevre okuryazarı olan bireylerin çevre ile ilgili bilgi sahibi olması tek başına yeterli değildir. Aynı zamanda bilginin davranışa dönüştürülmesi gereklidir. En genel anlamıyla çevre okuryazarlığı, insan eylemlerinin ve kararlarının bu anlayışa göre sorumlu ve etkin davranarak çevrenin kalitesini nasıl etkilediğini anlamaktır (Archie, 2003). Tanımlardan anlaşılacağı üzere çevre okuryazarlığı becerisini tam manasıyla kazandırmak için bilgi, davranış, tutum oldukça önem teşkil etmektedir (Uygun ve Karabulut, 2023).

Çevre eğitimi süreci ailede başlar, eğitim hayatı süresince devam eder ve yaşam boyu sürer. Çevre okuryazarlığı çevre eğitiminin temelini oluşturmaktadır (Özer Keskin ve Aksakal, 2020). Çevre eğitimi cinsiyet, yaş, bilgi kaynağı, yerleşim yeri ve anne babanın eğitim düzeyi gibi demografik özellikler etkileyebilmektedir (Goldman ve ark., 2006). Bu özellikler göz önünde bulundurularak bu çalışmada Sivas Cumhuriyet Üniversitesi öğrencilerinin çevre okuryazarlık düzeyleri farklı değişkenler açısından incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Araştırma Modeli

Bu çalışmada Sivas Cumhuriyet Üniversitesi öğrencilerinin çevre okuryazarlığı düzeylerinin belirlenmesi için tarama modeli kullanılmıştır. Tarama modeli, bireyde öğrenmenin gerçekleşmesi ve istenen davranışların gelişmesi için uygulanan süreçlerin tamamını kapsar. Genel tarama modelinde, çok sayıda elemandan oluşan bir evren hakkında genel bir kanaate varmak için evrenin tümü ya da ondan alınacak bir grup örneklem üzerinde tarama yapılmaktadır (Bahtiyar ve Can, 2017). Bu

araştırmada da deneysel bir çalışma yapılmadan, öğrencilerin çevre okuryazarlığı puanlarının belirlenmesi ve bağımsız değişkenlerin çevre okuryazarlığı üzerine etkisinin ortaya konması amaçlandığından tarama modelinin en uygun yöntem olduğuna karar verilmiştir.

Evren ve örneklem

Bu çalışma, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi'nde Ekim-Aralık 2021 tarihleri arasında yapılmıştır. Araştırmanın evrenini Sivas Cumhuriyet Üniversitesi öğrencileri, örneklemi ise farklı bölümlerde eğitim gören ve gönüllü olarak araştırma katılmayı kabul eden 139 öğrenci oluşturmuştur.

Veri toplama araçları

Araştırmada veri toplama aracı olarak, Sosyodemografik Özellikler Formu (Tablo 1) ile Kışoğlu (2009) tarafından geliştirilen Çevre Okuryazarlığı Ölçeği kullanılmıştır.

Çevre okuryazarlığı ölçeği

Ölçek bilgi alt boyutu, tutum bilgi alt boyutu, çevresel davranış bilgi alt boyutu ve çevresel algı bilgi alt boyutu olmak üzere dört alt boyuttan oluşmaktadır (Kışoğlu, 2009).

Bilgi alt boyutu: Çevre ile ilgili bilgi düzeyinin ölçülmesi için oluşturulan bu alt boyut dört seçenekli 20 adet sorudan oluşmaktadır. Bu kısımda her doğru cevap için 1 puan, verilerek toplam puan hesaplanır. Çevresel bilgi alt boyutunun alfa güvenilirlik katsayısı 0.62'dir.

Tutum alt boyutu: Çevreye yönelik tutumların değerlendirildiği bu boyut 18 adet tutum cümlesinden oluşmaktadır. Bu alt boyutta "1-Kesinlikle katılmıyorum, 2-Katılmıyorum, 3-Kararsızım, 4-Katılıyorum, 5-Kesinlikle katılıyorum" şeklinde puanlanmıştır. Tutum alt boyutunun alfa güvenilirlik katsayısı 0.79'dur.

Çevresel davranış alt boyutu: Öğrencilerin çevresel davranışlarını belirlemeye yönelik olan bu boyutta 20 adet davranış cümlesi yer almaktadır. Ölçek puanlaması "3-her zaman, 2-ara sıra, 1-hiçbir zaman şeklindedir. Davranış alt boyutunun alfa güvenilirlik katsayısı 0.83'tür.

Çevresel algı alt boyutu: Bu boyutunda 3 adet değerlendirme cümlesi yer almaktadır. Her bir cümle 5 puan üzerinden değerlendirilmektedir (1-en düşük, 5-en yüksek). Bu boyutun alfa güvenilirlik katsayısı 0.72'dir.

Verilerin toplanması

Çevre Okuryazarlığı Ölçeği'nin kullanılabilmesi için ölçeği geliştiren yazardan gerekli izin alınmıştır. Ayrıca, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Sosyal ve Beşeri Bilimler Kurulu'ndan etik kurul onayı (29.10.2021 tarih ve 91596 sayılı yazı ile) alınmıştır. Anketle ilgili gerekli bilgiler verildikten sonra gönüllülük esasına dayalı olarak anketlerin doldurulması sağlanmıştır.

Verilerin analizi

Verilerin analizi için SPSS 26.0 paket programı kullanılmıştır. Öncelikle katılımcıların demografik bilgileri değerlendirilmiştir. Daha sonra Çevre Okuryazarlığı Ölçeği'nin alt boyutlarının toplam puanları hesaplanmıştır.

Hangi testin kullanılacağını belirlemek için Kolmogorov-Smirnov normallik testi uygulanmıştır. Normal dağılım gösteren iki kategorili değişkenler için t testi, ikiden fazla kategoriye sahip değişkenler için varyanslar homojen olduğunda ANOVA testi, varyansların homojen olmadığı durumda Welch testi kullanılmıştır. Normal dağılım göstermeyen iki kategorili değişkenler için Mann Whitney U testi uygulanmıştır. İkiden fazla kategoriye sahip değişkenler için ise Kruskal Wallis H testi kullanılmıştır. Ayrıca normal dağılım gösteren verilerin ikili karşılaştırmalarında gruplar homojen varyanslı ise

Tukey testi kullanılmıştır. Normal dağılım göstermeyen verilerin karşılaştırılmasında Mann Whitney U testi ile ikili karşılaştırmalar yapılarak anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğu bulunmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Demografik Özellikler

Katılımcıların demografik bilgilerinin dağılımı ve çevre ile ilgili bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Öğrencilerin Demografik Verilerine İlişkin Bilgiler

Cinsiyet	Frekans (f)	%	Babanın Eğitim Durumu	(f)	%
Kadın	63	45.3	Okuryazar	8	5.8
Erkek	76	54.7	İlköğretim	50	36.0
Yaş			Lise	50	36.0
19 ve altı	18	12.9	Yükseköğretim	31	22.3
20-22 yaş	77	55.4	Annenin Çalışma Durumu		
23-25 yaş	21	15.1	Çalışmıyor	124	89.2
26-28 yaş	8	5.8	Çalışıyor	15	10.8
29 ve üzeri	15	10.8	Babanın Çalışma Durumu		
Sınıf			Çalışmıyor	34	24.5
1	22	15.8	Çalışıyor	105	75.5
2	49	35.3	Çevre eğitimi alma durumu		
3	22	15.8	Evet	55	39.6
4	46	33.1	Hayır	84	60.4
Mezun Olunan Lise			Çevre ile ilgili bilgi kaynakları		
Meslek lisesi	13	9.4	Ders kitabı	9	6.5
Anadolu lisesi	88	63.3	Öğretim elemanı	17	12.2
Fen lisesi	10	7.2	İnternet	99	71.2
Diğer	28	20.1	TV-Radyo	14	10.1
Yaşadığı Yer			Çevre projelerine katılım		
Köy	16	11.5	Hayır	117	84.2
İlçe	29	20.9	Evet	22	15.8
Şehir	94	67.6	Ailede çevre ile ilgili konuşma		
Ailenin Gelir Düzeyi			Evet	49	35.3
İyi	27	19.4	Bazen	75	54.0
Orta	112	80.6	Hayır	15	10.8
Annenin Eğitim Durumu					
Okuryazar değil	14	10.1			
Okuryazar	8	5.8			
İlköğretim	77	55.4			
Lise	27	19.4			
Yükseköğretim	13	9.4			

Araştırmaya katılan öğrencilerin %54.7'si erkek, %45.3'ü kız öğrencilerden oluşmaktadır. Öğrencilerin %15.8'i 1. sınıf, %35.3'ü 2. sınıf, %15.8'i 3. sınıf ve %33.1'i 4. sınıf öğrencisidir. Mezun olunan lise dağılımı %9.4'ü meslek lisesi, %63.3'ü Anadolu lisesi, %7.2'si fen lisesi ve %20.1'i diğer lise şeklindedir. Uzun süre yaşanan yer sorusuna öğrencilerin %11.5'i köy, %20.9'u ilçe ve %67.6'sı şehir cevabını vermiştir.

Öğrencilerin %19.4'ü aylık durumlarının iyi, %80.6'sı orta olarak belirtmiştir. Anne ve babanın eğitim durumunda okuryazar olmayan anne %10.1 iken okuryazar olmayan baba bulunmamaktadır. Anne ve babanın eğitim durumu sırasıyla, okuryazar %5.8, %5.8, ilköğretim %55.4, %36.0, lise %19.4, %36.0 ve yükseköğretim %9.4, %22.3 şeklindedir. Annenin ve babanın çalışma durumu ise sırasıyla, çalışıyor diyenler %10.8, %75.5 ve çalışmıyor diyenler %89.2, %24.5 tir. Öğrencilerden

“daha önce çevre ile ilgili eğitim aldınız mı?” sorusuna evet diyenlerin oranı %39.6 iken hayır cevabını verenler %60.4 tür.

Çevreyle ilgili bilgi alınan kaynaklar incelendiğinde, % 71.2 ile internetin ilk sırada olduğu görülmektedir. İnterneti %12.2 ile öğretim elemanı, %10.1 ile de TV-Radyo izlemektedir. Ders kitabı cevabını verenler ise %6.5’ tir. “Çevre veya çevre eğitimiyle ilgili okul içi veya okul dışı proje çalışmalarınız var mı?” sorusuna evet diyenlerin oranı %15.8 hayır diyenlerin oranı ise %84.2’dir. Ankete katılanların %35.3’ü aile içerisinde çevre ile ilgili konular konuşulduğunu bildirirken %10.8’si konuşulmadığını ve %54.0’ü ise bazen konuşulduğunu belirtmiştir.

Çevre okuryazarlık ölçeğine ait bulgular

Çevre okur-yazarlık ölçeğinin alt boyutlarına ilişkin tanımlayıcı istatistikler Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Çevre Okuryazarlık Ölçeğinin Alt Boyutlarına Ait Tanımlayıcı İstatistikler

Alt Boyutlar	n	\bar{x}	SS	Min.	Max.
Çevresel Bilgi	139	13.07	2.702	5.000	19.00
Çevresel Tutum	139	70.53	9.080	37.00	87.00
Çevresel Davranış	139	41.46	6.340	27.00	60.00
Çevresel Algı	139	10.76	1.873	6.000	15.00

N: Katılımcı sayısı; \bar{x} : Aritmetik ortalama; SS: Standart sapma

Bilgi alt boyutunda öğrencilere 20 adet soru sorulmuştur. Verilen her doğru cevaba 1 puan verilerek toplam puan hesaplanmıştır. Tablo 2’de görüldüğü gibi çevresel bilgi alt boyuttan alınabilecek en yüksek puan 20 iken alınan maksimum puan 19, minimum puan 5 ve boyutun ortalaması 13.07 ± 2.70 ,’dir. Çevresel tutum alt boyutunun ortalaması 70.53 ± 9.08 , çevresel davranış alt boyutunun ortalaması 41.41 ± 6.34 ve çevresel algı alt boyutunun ortalaması ise 10.76 ± 1.87 olarak elde edilmiştir. Çalışmada öğrencilerinin çevre okuryazarlık düzeylerinin orta seviyede olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaya benzer şekilde Kapan (2020)’de yapmış olduğu çalışmada Sinop Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu Hemşirelik bölümü öğrencilerinin çevre okuryazarlığı düzeylerini orta seviyede bulmuştur.

Öğrencilerin cinsiyet değişkeninin göre çevre okuryazarlığına etkisi

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların cinsiyet değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için bağımsız gruplarda t-testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 3. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Alt Boyutlarının Cinsiyet Değişkenine Göre T-Testi Sonuçları

Alt Boyut	Cinsiyet	n	\bar{x}	SS	t	p
Çevresel Bilgi	Kız	63	12.34	2.521	-2.981	0.003
	Erkek	76	13.68	2.713		
Çevresel Tutum	Kız	63	72.73	8.240	2.654	0.009
	Erkek	76	68.71	9.389		
Çevresel Davranış	Kız	63	42.18	6.988	1.093	0.276
	Erkek	76	40.88	5.757		
Çevresel Algı	Kız	63	10.73	1.885	-0.226	0.821
	Erkek	76	10.80	1.876		

Tablo 3 incelendiğinde çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından çevresel bilgi ve çevresel tutum boyutlarında cinsiyete göre anlamlı farklılık olduğu görülmektedir ($p < .05$). Çevresel bilgi alt boyutunda erkek öğrencilerin puan ortalamaları (13.68) kız öğrencilerden (12.34) anlamlı düzeyde daha yüksektir. Bu durum erkek öğrencilerin çevre konusunda kız öğrencilerden daha fazla bilgi sahibi

olduğu şeklinde yorumlanabilir. Çevresel tutum alt boyutunda ise kız öğrencilerin puan ortalaması (72.73) erkek öğrencilerden (68.71) anlamlı düzeyde yüksektir. Bu durum kız öğrencilerin çevreye ilişkin tutumlarının erkek öğrencilere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun yanında çevresel davranış ve çevresel algı alt boyutlarında cinsiyete göre anlamlı farklılık bulunmamaktadır ($p>.05$).

Kayalı (2018) öğretmen adayları üzerine yaptığı çalışmada, kadın öğrencilerin çevre okuryazarlık düzeylerinin daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Teksöz ve ark., (2010)'un yaptığı çalışmada, eğitim fakültesi öğrencilerinin çevre okuryazarlık ölçeğinin alt boyutlarından çevreye yönelik tutum puanlarının kadın öğrencilerde daha yüksek olduğu ve bu farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu bulunmuştur. Ancak, çevre bilgisi alt boyutunda ise erkek öğrencilerin istatistiksel olarak anlamlı düzeyde daha yüksek puana sahip oldukları saptanmıştır. Benzer şekilde yapılan araştırmalarda, Bostancıoğlu ve ark., (2017) ve Tikka ve ark., (2000) çevresel tutum boyutunda kızların lehine sonuçlar bulunmuştur.

Öğrencilerin devam ettiği sınıf değişkenine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların devam ettikleri sınıf değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için tek yönlü varyans analizi (Anova testi) yapılmıştır. Ayrıca tüm alt boyutlarda varyansların homojenliğini kontrol etmek için yapılan Levene testi sonucunda çevresel davranış alt boyutunda varyansların homojenliği anlamlı çıktığı için ($p<.05$), yani varyanslar homojen dağılmadığı için bu alt boyutta Welch testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 4 ve Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 4. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Sınıf Değişkenine Göre Yapılan Tek Yönlü Anova Testi Sonuçları

Alt Boyut	Sınıf	n	\bar{x}	SS	F	p
Çevresel Bilgi	1. Sınıf	22	11.54	3.019	6.932	<0.001
	2. Sınıf	49	12.48	2.467		
	3. Sınıf	22	13.50	2.874		
	4. Sınıf	46	14.23	2.192		
Çevresel Tutum	1. Sınıf	22	70.68	8.178	0.737	0.532
	2. Sınıf	49	69.36	8.873		
	3. Sınıf	22	69.81	11.63		
	4. Sınıf	46	72.04	8.390		
Çevresel Davranış	1. Sınıf	22	43.50	5.845	-	-
	2. Sınıf	49	41.16	7.711		
	3. Sınıf	22	41.04	6.267		
	4. Sınıf	46	40.86	4.828		
Çevresel Algı	1. Sınıf	22	10.81	2.038	0.624	0.601
	2. Sınıf	49	10.57	1.989		
	3. Sınıf	22	11.22	1.688		
	4. Sınıf	46	10.73	1.769		

Öğrencinin devam ettiği sınıf düzeyinin çevresel tutum ($F(3.135)=.737$; $p>.05$) ve çevresel algı ($F(3.135)=.624$; $p>.05$) üzerinde bir etkisinin olmadığı yapılan Anova testi sonuçlarından; çevresel davranış ($p>.05$) üzerinde bir etkisi olmadığı da Welch testi sonucundan anlaşılmaktadır. Bunun yanında çevresel bilgi ($F(3.135)=0.67$; $p>.05$) alt boyutunda sınıf düzeyine göre anlamlı farklılık bulunmuştur. Tukey testi sonucunda bu farklılığın 4. sınıf ile 1. sınıf ve 4. sınıf ile 2. sınıf arasında olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç sınıf arttıkça, öğrencilerin çevresel bilgisinin arttığı, çevresel tutum, çevresel davranış ve algısında ise bir değişiklik olmadığını göstermektedir. 1. sınıf öğrencilerinin çevresel bilgi ortalama puanı 11.54 iken 2. 3. ve 4. Sınıf öğrencilerinin ortalama puanları sırasıyla 12.48, 13.50 ve 14.23'tür.

Tablo 5. Çevresel Davranış Alt Boyutunun Sınıf Değişkenine Göre Yapılan Tek Yönlü Welch Testi Sonuçları

	İstatistik	Serbestlik derecesi	p
Welch	1.143	3	0.340

Öğrencilerin yaş değişkenine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların yaş değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için Kruskal Wallis-H testi yapılmıştır. Gruplardan birinin eleman sayısı 15'in altında olduğu için (26-28 yaş arası 8 kişi) nonparametrik test olan Kruskal Wallis testi uygulanmıştır. Anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu bulmak için de Mann Whitney-U testi ile ikili karşılaştırmalar yapılmış ve sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Yaş Değişkenine Göre Yapılan Kruskal Wallis-H Testi Sonuçları

Alt Boyut	Yaş	n	\bar{x}	ss	Med.	Min.	Max.	Sıra Ort.	sd	χ^2	p	Anlamlı fark
Çevresel Bilgi	19 ve altı	18	11.67	1.748	11.50	9.00	15.00	45.19	4	24.25	<0.001	a-c, a-d, a-e
	20-22	77	12.55	2.816	13.00	5.00	18.00	63.08				b-c, b-d, b-e
	23-25	21	14.24	2.385	14.00	10.00	19.00	85.31				
	26-28	8	14.63	1.922	14.00	12.00	18.00	93.56				
	29 ve üzeri	15	15.07	1.869	16.00	11.00	17.00	101.3				
Çevresel Tutum	19 ve altı	18	70.89	7.403	71.50	53.00	82.00	69.64	4	14.69	0.005	a-d, b-d, b-e, c-d, c-e
	20-22	77	69.08	8.921	69.00	37.00	87.00	62.09				
	23-25	21	69.29	10.51	72.00	46.00	83.00	68.64				
	26-28	8	78.13	4.517	79.50	70.00	84.00	106.5				
	29 ve üzeri	15	75.27	8.655	79.00	56.00	84.00	93.47				
Çevresel Davranış	19 ve altı	18	43.50	6.608	42.50	35.00	59.00	81.03	4	6.070	0.194	
	20-22	77	41.38	6.790	41.00	27.00	60.00	68.60				
	23-25	21	39.52	3.957	39.00	32.00	47.00	58.24				
	26-28	8	44.13	6.174	44.00	31.00	51.00	93.69				
	29 ve üzeri	15	40.33	6.007	42.00	28.00	49.00	67.80				
Çevresel Algı	19 ve altı	18	10.83	1.917	11.00	8.00	15.00	69.06	4	11.63	0.020	
	20-22	77	10.62	1.967	11.00	6.00	15.00	67.43				
	23-25	21	10.09	1.578	10.00	8.00	13.00	54.93				
	26-28	8	11.50	1.414	11.50	9.00	14.00	85.88				
	29 ve üzeri	15	12.00	1.362	12.00	10.00	15.00	96.97				

* (a): 19 yaş ve altı. (b): 20-22 yaş. (c): 23-25 yaş. (d): 26-28 yaş. (e): 29 yaş ve üzeri

Araştırmaya katılan öğrencilerin yaş değişkeni ile çevresel bilgi [$\chi^2(4) = 24.25$, $p < .001$], çevresel tutum ($\chi^2(4) = 14.69$; $p < .05$) ve çevresel algı ($\chi^2(4) = 11.63$; $p < .05$) alt boyutları arasında anlamlı farklılık olduğu bulunmuştur. Anlamlı farklılığın kaynağını bulmak amacıyla Mann Whitney-U testi ile ikili karşılaştırmalar yapılmıştır. U testi sonuçlarına göre çevresel bilgi alt boyutunda 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4 ve 2-5 grupları arasında anlamlı farklılık bulunmuştur. Çevresel bilgi alt boyutunda en düşük sıra ortalaması 19 yaş ve altı grubuna aittir. Bu boyutta 29 ve üzeri yaş grubunun çevresel bilgi sıra ortalaması (101.3) diğer gruplardan daha yüksektir. Çevresel tutum alt boyutunda 1-4, 2-4, 2-5, 3-4 ve 3-5 grupları arasında anlamlı farklılık bulunmuştur. Çevresel algı alt boyutunda ise 1-5, 2-5, 3-4 ve 3-5 grupları arasında anlamlı farklılık bulunmuştur. Bu durum çevre okuryazarlığının yaş ile ilişkili

olduğunu yaş arttıkça çevre okuryazarlık alt boyutlarından çevresel bilgi ve çevresel algının arttığını göstermektedir. Aydemir ve Alım (2020) ise coğrafya öğretmen adaylarının çevresel okuryazarlık düzeylerinin çeşitli değişkenler açısından incelenmesi üzerine yapmış oldukları çalışmada yaş gruplarında anlamlı bir farklılık belirlememişlerdir.

Öğrencilerin mezun olduğu lise türüne göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların mezun olduğu lise türüne göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için. gruplardan birinin eleman sayısı 15'in altında olduğu için (meslek lisesi 13 kişi) nonparametrik test olan Kruskal Wallis testi yapılmıştır. Anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu bulmak için de Mann Whitney-U testi ile ikili karşılaştırmalar yapılmış ve sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Mezun Olunan Lise Türü Değişkenine Göre Yapılan Kruskal Wallis-H Testi Sonuçları

Alt Boyut	Lise Türü	n	\bar{x}	ss	Medyan	Min	Max	Sıra Ort.	sd	χ^2	p
Çevresel Bilgi	Meslek Lisesi	13	13.69	3.224	14.00	7.00	18.00	80.27	3	5.356	0.148
	Anadolu Lis.	88	12.77	2.689	13.00	5.00	19.00	66.01			
	Fen Lisesi	10	12.40	2.170	12.50	10.00	16.00	57.40			
	Diğer	28	14.00	2.509	14.00	10.00	18.00	82.27			
Çevresel Tutum	Meslek Lisesi	13	71.54	7.309	72.00	61.00	83.00	71.92	3	6.173	0.103
	Anadolu Lis.	88	70.16	9.283	70.00	37.00	87.00	68.30			
	Fen Lisesi	10	64.90	9.677	64.50	54.00	82.00	47.15			
	Diğer	28	73.25	8.271	75.00	51.00	84.00	82.63			
Çevresel Davranış	Meslek Lisesi	13	41.38	3.594	41.00	36.00	48.00	72.62	3	0.712	0.870
	Anadolu Lis.	88	41.93	6.846	41.00	27.00	60.00	71.62			
	Fen Lisesi	10	40.60	4.765	39.50	35.00	50.00	64.45			
	Diğer	28	40.11	6.226	42.00	27.00	51.00	65.68			
Çevresel Algı	Meslek Lisesi	13	10.69	1.887	10.00	7.00	15.00	67.38	3	3.409	0.333
	Anadolu Lis.	88	10.86	1.864	11.00	6.00	15.00	71.23			
	Fen Lisesi	10	9.990	1.100	9.500	9.00	12.00	48.90			
	Diğer	28	10.82	2.109	12.00	6.00	14.00	74.88			

Yapılan analiz sonucunda araştırmaya katılan öğrencilerin mezun olduğu lise türü ile çevresel bilgi, çevresel tutum, çevresel davranış ve çevresel algı puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür ($p > .05$). Güney ve Akıllı (2023) sınıf öğretmenlerinin çevre okuryazarlık düzeylerinin belirlenmesi üzerine yapmış oldukları çalışmada mezun olunan fakülte türünün, çevre okuryazarlığının alt boyutlarından hem tutum hem de bilgi için anlamlı bir farka sebep olmadığını belirlemiştir.

Öğrencilerin yaşadığı yer değişkenine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların yaşadıkları yer değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için tek yönlü varyans analizi (Anova testi) yapılmış ve sonuçlar Tablo 8'de verilmiştir.

Öğrencinin yaşadığı yer değişkenine göre çevresel bilgi ($F(2.136)=3.284$; $p < .05$) ve çevresel algı ($F(2.136)= 4.189$; $p < .05$) alt boyutlarındaki puan ortalamalarının anlamlı düzeyde farklılaştığı; çevresel tutum ($F(2.136)= .867$; $p > .05$) ve çevresel davranış ($F(2.136)=.669$; $p > .05$) boyutlarında ise anlamlı düzeyde farklılaşmanın olmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 8. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Yaşanılan Yer Değişkenine Göre Yapılan Tek Yönlü Anova Testi Sonuçları

Alt Boyut	Sınıf	n	\bar{x}	SS	F	p	Anlamlı fark
Çevresel Bilgi	Köy	16	12.18	2.007	3.284	0.040	b-c
	İlçe	29	12.27	3.161			
	Şehir	94	13.47	2.585			
Çevresel Tutum	Köy	16	67.87	8.341	0.867	0.423	
	İlçe	29	71.51	7.273			
	Şehir	94	70.68	9.677			
Çevresel Davranış	Köy	16	39.68	4.190	0.669	0.514	
	İlçe	29	41.68	4.892			
	Şehir	94	41.62	7.013			
Çevresel Algı	Köy	16	9.687	1.579	4.189	0.017	a-c
	İlçe	29	10.48	1.352			
	Şehir	94	11.04	1.988			

* (a): köy. (b): ilçe. (c): şehir

Tukey testi sonucunda bu farklılığın çevresel bilgi boyutunda ilçede yaşayanlarla (ortalama puanı 12.27) şehirde yaşayanlar (ortalama puanı 13.47) arasında olduğu; çevresel algı boyutunda ise köyde yaşayanlarla (ortalama puanı 9.687) şehirde yaşayanlar (ortalama puanı 11.04) arasında olduğu görülmüştür. Şehirde yaşayanların çevresel bilgi puanları ve çevresel algıları ilçe ve köyde yaşayanlara göre daha yüksektir. Ancak bu durum çevresel tutum ve çevresel davranışa yansımamaktadır.

Ailenin gelir düzeyine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların aile gelir düzeyi değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için Mann Whitney-U testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 9'da verilmiştir. Gelir durumuna göre veriler normal dağılım göstermediği için Mann Whitney-U testi uygulanmıştır.

Tablo 9. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Alt Boyutlarının Ailenin Gelir Düzeyi Değişkenine Göre Mann Whitney-U Testi Sonuçları

Alt Boyut	Gelir Düzeyi	n	\bar{x}	ss	Medyan	Min	Max	Sıralar Toplamı	U	p
Çevresel Bilgi	İyi	27	13.11	2.275	13.00	8.00	18.00	1865.50	1487.5	0.896
	Orta	112	13.07	2.805	13.00	5.00	19.00	7864.50		
Çevresel Tutum	İyi	27	73.03	9.657	74.00	37.00	85.00	2280.00	1122.0	0.038
	Orta	112	69.92	8.875	70.00	46.00	87.00	7450.00		
Çevresel Davranış	İyi	27	42.52	6.727	43.00	27.00	60.00	2164.50	1237.5	0.143
	Orta	112	41.15	6.256	40.50	27.00	60.00	7565.50		
Çevresel Algı	İyi	27	75.31	11.03	2.139	6.00	15.00	2033.50	1368.5	0.437
	Orta	112	68.72	10.70	11.00	6.00	15.00	7696.50		

Tablo 9'dan anlaşılacağı gibi öğrencilerin çevresel bilgi, çevresel davranış ve çevresel algı puanları ailenin gelir düzeyine göre farklılaşmamaktadır ($p > .05$). Bunun yanında çevresel tutum puanları ailenin gelir düzeyine göre anlamlı derecede farklılaşmaktadır ($p < .05$). Sıralar ortalamaları incelendiğinde bu farklılığın gelir düzeyi iyi olanların lehine olduğu görülmektedir. Gelir düzeyi iyi olan öğrencilerin çevresel tutum puan ortalaması 84.44 iken gelir durumu orta olan öğrencilerin ortalaması 66.52'dir. Morrone ve ark.. (2001) tarafından yapılan çalışmada düşük gelir düzeyine sahip bireylerin çevresel bilgi düzeylerinin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.

Öğrencilerin anne eğitim türüne göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların anne eğitim türüne göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için Kruskal Wallis-H testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 10'da verilmiştir. Gruplardan okuryazar değil (14 kişi) ve okuryazar (8

kişi) 15 in altında eleman sayısına sahip olduğu için nonparametrik test olan Kruskal Wallis H testi uygulanmıştır.

Tablo 10. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Anne Eğitim Türü Değişkenine Göre Yapılan Kruskal Wallis-H Testi Sonuçları

Alt Boyut	Anne Eğitim Türü	n	\bar{x}	ss	Medyan	Min	Max	Sıra Ort.	sd	χ^2	p
Çevresel Bilgi	Okuryazar değil	14	12.35	2.405	12.50	7.00	17.00	58.61	4	3.301	0.509
	Okuryazar	8	12.87	3.482	12.00	8.00	18.00	65.13			
	İlköğretim	77	13.42	2.647	14.00	5.00	19.00	75.19			
	Lise	27	12.740	3.007	13.00	6.00	18.00	66.50			
	Yükseköğretim	13	12.61	2.180	13.00	9.00	16.00	61.81			
Çevresel Tutum	Okuryazar değil	14	71.71	7.373	71.50	61.00	84.00	71.82	4	3.051	0.567
	Okuryazar	8	74.75	6.584	76.50	65.00	83.00	88.50			
	İlköğretim	77	70.37	8.230	71.00	5.00	83.00	68.75			
	Lise	27	68.22	12.04	69.00	37.00	87.00	63.31			
	Yükseköğretim	13	72.38	9.552	70.00	56.00	85.00	77.96			
Çevresel Davranış	Okuryazar değil	14	42.57	5.199	41.50	37.00	54.00	78.14	4	2.946	0.549
	Okuryazar	8	44.00	6.886	42.50	37.00	60.00	85.13			
	İlköğretim	77	40.55	5.697	41.00	27.00	56.00	65.89			
	Lise	27	42.14	7.724	40.00	31.00	60.00	69.50			
	Yükseköğretim	13	42.15	7.690	44.00	27.00	54.00	77.31			
Çevresel Algı	Okuryazar değil	14	10.71	1.382	11.00	9.00	13.00	69.04	4	6.348	0.175
	Okuryazar	8	11.37	2.065	11.50	8.00	14.00	83.19			
	İlköğretim	77	10.63	1.925	11.00	6.00	15.00	67.45			
	Lise	27	10.48	1.928	10.00	7.00	15.00	62.94			
	Yükseköğretim	13	11.84	1.573	12.00	9.00	15.00	92.69			

Yapılan analiz sonucunda araştırmaya katılan öğrencilerin anne eğitim türü ile çevresel bilgi, çevresel tutum, çevresel davranış ve çevresel algı puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür ($p>.05$).

Öğrencilerin baba eğitim türüne göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların baba eğitim türüne göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için burada da okuryazar sayısı 8 kişi olduğundan nonparametrik test olan Kruskal Wallis testi uygulanmıştır. Anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu belirlemek için de Mann Whitney-U testi ile ikili karşılaştırmalar yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 11. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Baba Eğitim Türü Değişkenine Göre Yapılan Kruskal Wallis-H Testi Sonuçları

Alt Boyut	Baba Eğitim Türü	n	\bar{x}	ss	Med.	Min.	Max.	Sıra Ort.	sd	χ^2	p	Anlamlı fark
Çevresel Bilgi	Okuryazar	8	11.50	1.927	11.50	8.00	14.00	44.38	3	8.431	0.038	a-c*
	İlköğretim	50	12.52	2.712	13.00	6.00	18.00	62.66				
	Lise	50	13.78	2.936	14.00	5.00	19.00	80.46				
	Yükseköğretim	31	13.25	2.144	13.00	9.00	17.00	71.58				b-c*
Çevresel Tutum	Okuryazar	8	73.25	7.166	75.50	61.00	81.00	80.38	3	5.586	0.134	
	İlköğretim	50	68.68	8.589	70.00	50.00	84.00	60.73				
	Lise	50	72.00	9.749	73.00	37.00	87.00	78.70				
	Yükseköğretim	31	70.45	8.958	70.00	54.00	85.00	68.24				
Çevresel Davranış	Okuryazar	8	44.75	7.324	44.00	37.00	60.00	88.38	3	1.911	0.591	-
	İlköğretim	50	41.46	5.349	40.50	32.00	56.00	70.08				
	Lise	50	41.02	6.689	40.50	27.00	59.00	67.24				
	Yükseköğretim	31	41.12	7.050	42.00	27.00	60.00	69.58				
Çevresel Algı	Okuryazar	8	11.12	1.959	11.50	9.00	14.00	77.38	3	1.580	0.664	
	İlköğretim	50	10.66	1.648	11.00	7.00	15.00	67.12				
	Lise	50	10.64	1.903	11.00	6.00	15.00	67.62				
	Yükseköğretim	31	11.06	2.174	11.00	6.00	15.00	76.58				

* (a): Okuryazar. (b): İlköğretim. (c): Lise. (d): Yükseköğretim

Yapılan analiz sonucunda araştırmaya katılan öğrencilerin baba eğitim türü ile çevresel bilgi puanları arasında anlamlı farklılık olduğu ($p < .05$); çevresel tutum, çevresel davranış ve çevresel algı puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür ($p > .05$). Çevresel bilgi alt boyutunda çıkan anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu bulmak için Mann Whitney-U testi ile yapılan ikili karşılaştırmalarda babası okuryazar ile lise mezunu olanlarla babası ilköğretim mezunu ve lise mezunu olanlar arasında anlamlı farklılığın olduğu belirlenmiştir. Çevre bilgi puanında en yüksek sıra ortalaması puanı 80.46 ile babası lise mezunu olanlar almıştır. Onu 71.58 sıra ortalaması puan ile babası yüksekokul mezunları takip etmiş ve en düşük çevre bilgi puanını ise ortalama 44.38 ile babası okuryazar olan öğrenciler almıştır.

Anne çalışma durumu değişkenine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların anne çalışma durumu değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için bağımsız gruplarda t-testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Alt Boyutlarının Anne Çalışma Durumu Değişkenine Göre T-Testi Sonuçları

Alt Boyut	Anne çalışma durumu	n	\bar{x}	SS	t	p
Çevresel Bilgi	Çalışmıyor	124	13.16	2.606	1.133	0.259
	Çalışıyor	15	12.33	3.415		
Çevresel Tutum	Çalışmıyor	124	70.47	8.713	-0.163	0.872
	Çalışıyor	15	71.00	12.05		
Çevresel Davranış	Çalışmıyor	124	41.07	6.267	-1.857	0.065
	Çalışıyor	15	44.26	6.507		
Çevresel Algı	Çalışmıyor	124	10.70	1.881	-1.088	0.279
	Çalışıyor	15	11.26	1.791		

Tablo 12’e göre araştırmaya katılan öğrencilerin çevre okuryazarlığı alt boyutlarına ait puan ortalamalarının anne çalışma durumu değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmadığı anlaşılmaktadır ($p > .05$). Bu durum annenin çalışma durumunun öğrencilerin çevre okuryazarlığını etkilemediğini göstermektedir.

Baba çalışma durumu değişkenine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların baba çalışma durumu değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için bağımsız gruplarda t-testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 13’de verilmiştir.

Tablo 13. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Alt Boyutlarının Baba Çalışma Durumu Değişkenine Göre T-Testi Sonuçları

Alt Boyut	Baba çalışma durumu	n	\bar{x}	SS	t	p
Çevresel Bilgi	Çalışmıyor	34	13.44	3.027	0.898	0.371
	Çalışıyor	105	12.96	2.594		
Çevresel Tutum	Çalışmıyor	34	71.55	8.109	0.757	0.450
	Çalışıyor	105	70.20	9.385		
Çevresel Davranış	Çalışmıyor	34	39.94	4.984	-1.568	0.119
	Çalışıyor	105	41.89	6.682		
Çevresel Algı	Çalışmıyor	34	11.00	1.906	0.823	0.412
	Çalışıyor	105	10.69	1.866		

Tablo 13’ye göre araştırmaya katılan öğrencilerin çevre okuryazarlığı alt boyutlarına ait puan ortalamalarının baba çalışma durumu değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmadığı anlaşılmaktadır ($p > .05$). Bu durum babanın çalışma durumunun öğrencilerin çevre okuryazarlığını etkilemediğini göstermektedir.

Çevre konusunda eğitim alma değişkenine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların çevre konusunda eğitim alma değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için bağımsız gruplarda t-testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 14’de verilmiştir.

Tablo 14. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Alt Boyutlarının Çevre Konusunda Eğitim Alma Değişkenine Göre T-Testi Sonuçları

Alt Boyut	Çevre eğitimi alma durumu	N	\bar{x}	SS	t	p
Çevresel Bilgi	Evet	55	13.61	2.527	1.921	0.057
	Hayır	84	12.72	2.769		
Çevresel Tutum	Evet	55	72.16	8.128	1.726	0.087
	Hayır	84	69.46	9.549		
Çevresel Davranış	Evet	55	41.56	6.075	0.219	0.827
	Hayır	84	41.32	6.554		
Çevresel Algı	Evet	55	11.07	1.913	1.550	0.123
	Hayır	84	10.57	1.832		

Tablo 14’e göre araştırmaya katılan öğrencilerin çevre okuryazarlığı alt boyutlarına ait puan ortalamalarının çevre konusunda eğitim alma değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmadığı anlaşılmaktadır ($p>.05$). Bu durum çevre konusunda eğitim almanın öğrencilerin çevre okuryazarlığını etkilemediğini göstermektedir.

Öğrencilerin çevreyle ilgili bilgi kaynaklarına göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların çevreyle ilgili bilgilerini nerden edindiklerine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için Kruskal Wallis-H testi yapılmıştır (Tablo 15). Bu testin uygulanma sebebi ders kitabı (9 kişi) ve TV-Radyo (14 kişi) cevabını verenlerin sayısının 15 in altında olmasıdır. Anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu bulmak için de Mann Whitney-U testi ile ikili karşılaştırmalar yapılmıştır.

Tablo 15. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Çevreyle İlgili Bilgi Kaynakları Değişkenine Göre Yapılan Kruskal Wallis-H Testi Sonuçları

Alt Boyut	Bilgi Kaynakları	n	\bar{x}	ss	Med.	Min.	Max.	Sıra Ort.	sd	χ^2	p
Çevresel Bilgi	Ders kitabı	9	12.88	2.472	13.00	8.00	16.00	68.83	3	3.235	0.357
	Öğretim elemanı	17	14.23	2.562	14.00	10.00	18.00	86.26			
	İnternet	99	12.92	2.692	13.00	5.00	19.00	67.41			
	TV-radyo	14	12.85	3.009	13.50	7.00	17.00	69.29			
Çevresel Tutum	Ders kitabı	9	68.11	8.207	69.00	56.00	78.00	57.89	3	1.902	0.593
	Öğretim elemanı	17	72.00	10.03	72.00	46.00	85.00	78.59			
	İnternet	99	70.32	8.946	70.00	37.00	87.00	68.89			
	TV-radyo	14	71.78	9.877	71.50	50.00	84.00	75.21			
Çevresel Davranış	Ders kitabı	9	40.66	6.403	39.00	35.00	56.00	59.78	3	4.799	0.187
	Öğretim elemanı	17	43.17	3.972	43.00	35.00	51.00	86.47			
	İnternet	99	41.30	6.475	41.00	27.00	60.00	69.87			
	TV-radyo	14	40.57	7.861	38.50	31.00	60.00	57.46			
Çevresel Algı	Ders kitabı	9	11.22	1.641	11.00	8.00	14.00	79.83	3	1.167	0.761
	Öğretim elemanı	17	11.00	1.903	11.00	8.00	14.00	75.88			
	İnternet	99	10.70	1.939	11.00	6.00	15.00	68.60			
	TV-radyo	14	10.64	1.598	10.50	9.00	14.00	66.46			

Yapılan analiz sonucunda araştırmaya katılan öğrencilerin çevre konusundaki bilgisini edindiği kaynaklar ile çevresel bilgi, çevresel tutum, çevresel davranış ve çevresel algı puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür ($p>.05$). Bilgi kaynağının farklılığı çevre okuryazarlık alt boyutlarından hiçbiri ile etkileşimi yoktur.

Çevre konusunda proje yapma değişkenine göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların çevre konusunda proje yapma değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için bağımsız gruplarda t-testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Alt Boyutlarının Çevre Konusunda Proje Yapma Değişkenine Göre T-Testi Sonuçları

Alt Boyut	Proje yapma durumu	n	\bar{x}	SS	T	p
Çevresel Bilgi	Hayır	117	13.04	2.780	-0.365	0.716
	Evet	22	13.27	2.292		
Çevresel Tutum	Hayır	117	70.18	9.385	-1.031	0.304
	Evet	22	72.36	7.148		
Çevresel Davranış	Hayır	117	41.29	6.106	-0.541	0.589
	Evet	22	42.09	7.633		
Çevresel Algı	Hayır	117	10.53	1.826	-3.489	0.001
	Evet	22	12.00	1.661		

Tablo 16'ya göre araştırmaya katılan öğrencilerin çevresel bilgi, çevresel tutum ve çevresel davranış alt boyutlarına ait puan ortalamalarının çevre konusunda proje hazırlama değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmadığı anlaşılmaktadır ($p>.05$). Bunun yanında öğrencilerin çevresel algı alt boyutundaki puan ortalamalarının çevre konusunda proje hazırlama değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaştığı ($p<.05$) ve bu farklılığın çevre konusunda proje hazırlayan öğrenciler lehine olduğu görülmektedir. Çevresel algı alt boyutunda çevre konusunda proje hazırlayanların puan ortalaması 12.00 iken çevre konusunda proje hazırlamayanların puan ortalaması 10.53 olarak hesaplanmıştır.

Aile içerisinde çevre ile ilgili konular konuşulmasına göre çevre okuryazarlığı

Üniversite öğrencilerinin çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından almış oldukları puanların aile içerisinde çevre ile ilgili konular konuşulması değişkenine göre farklılaşıp farklılaşmadığını anlamak için Kruskal Wallis-H testi yapılmıştır. Ayrıca gelir durumuna göre veriler normal dağılım göstermediği için Mann Whitney-U testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 17'da verilmiştir.

Tablo 17. Çevre Okuryazarlığı Ölçeğinin Alt Boyutlarının Aile İçerisinde Çevre İle İlgili Konular Konuşulması Değişkenine Göre Kruskal Wallis-H Testi Sonuçları

Alt Boyut	Ailede çevre konusu	n	\bar{x}	ss	Med.	Min.	Max.	Sıra Ort.	sd	χ^2	p	Anlamlı fark Mann Whitney U testi
Çevresel Bilgi	Evet	49	13.26	2.651	13.00	8.00	18.00	71.93	2	0.267	0.875	-
	Bazen	75	13.01	2.446	13.00	5.00	18.00	68.38				
	Hayır	15	12.80	4.003	14.00	6.00	19.00	71.80				
Çevresel Tutum	Evet	49	73.65	9.304	74.00	37.00	85.00	85.87	2	11.89	0.003	a-b*
	Bazen	75	68.68	8.680	69.00	46.00	87.00	60.71				
	Hayır	15	69.60	8.016	70.00	56.00	81.00	64.60				
Çevresel Davranış	Evet	49	43.77	6.059	44.00	28.00	60.00	87.69	2	14.91	0.001	a-b*
	Bazen	75	40.01	6.378	39.00	27.00	60.00	59.42				
	Hayır	15	40.73	5.077	40.00	34.00	50.00	65.10				
Çevresel Algı	Evet	49	11.12	1.751	11.00	6.00	14.00	79.06	2	5.018	0.081	a-c
	Bazen	75	10.66	1.947	11.00	6.00	15.00	66.98				
	Hayır	15	10.13	1.767	10.00	7.00	14.00	55.50				

* (a): Evet. (b): Bazen. (c): Hayır

Tablodan görüldüğü gibi öğrencilerin çevresel bilgi ve çevresel algı puanları ailede çevreyle ilgili konular konuşulması değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmamaktadır ($p>.05$). Bunun yanında çevresel tutum ve çevresel davranış puanları ailede çevreyle ilgili konular konuşulması değişkenine göre anlamlı derecede farklılaşmaktadır ($p<.05$). Mann Whitney-U testi ile yapılan ikili karşılaştırmalar sonucunda anlamlı derecede farklılık, çevresel tutum alt boyutunda evet ve bazen cevabını verenler arasında, çevresel davranış boyutunda ise evet ve bazen, evet ve hayır cevabını verenler arasındadır. Çevresel tutum alt boyutunda ailede çevreyle ilgili konular konuşulan öğrencilerin sıra ortalaması (85.87) bazen konuşulandan (60.71) daha yüksektir. Çevresel davranış alt boyutunda da ailede çevreyle ilgili konular konuşulan öğrenciler (87.69) bazen konuşulan (59.42) ve hiç konuşulmayan (65.10) öğrencilerden daha yüksektir.

SONUÇ

Bu çalışmada Kışoğlu (2009) tarafından geliştirilmiş olan çevre okuryazarlığı ölçeği kullanılarak Sivas Cumhuriyet Üniversitesi öğrencilerinin çevre okuryazarlığı düzeylerinin çeşitli değişkenler açısından incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda öğrenciler çevre okuryazarlığı ölçeğinin bilgi alt boyutundan 13.07 ± 2.70 , tutum alt boyutundan 70.53 ± 9.08 , çevresel davranış alt boyutundan 41.41 ± 6.34 ve çevresel algı alt boyutundan ise 10.76 ± 1.87 puan almışlardır. Çevre okuryazarlığı düzeyleri Kapan (2020) yapmış olduğu çalışmaya benzer şekilde orta seviyede bulunmuştur.

Çevre okuryazarlığı ölçeğinin alt boyutlarından çevresel bilgi ve çevresel tutum boyutlarında cinsiyete göre anlamlı farklılık bulunmuştur ($p<.05$). Çevresel bilgi alt boyutunda erkek öğrencilerin puan ortalamaları (13.68) kız öğrencilerin puan ortalamasından (12.34) anlamlı düzeyde daha yüksek çıkmıştır. Çevresel tutum alt boyutunda ise kız öğrencilerin puan ortalaması (72.73) erkek öğrencilerin puan ortalamasından (68.71) anlamlı düzeyde yüksektir. Bunun yanında çevresel davranış ve çevresel algı alt boyutlarında cinsiyete göre anlamlı farklılık bulunmamaktadır ($p>.05$). Bostancıoğlu ve ark., (2017), Teksöz ve ark., (2010) ve Tikka ve ark., (2000) çevresel tutum boyutunda kız öğrencilerin lehine sonuçlar bulunmuştur.

Öğrencinin devam ettiği sınıf düzeyinin çevresel tutum, çevresel davranış ve çevresel algı üzerinde bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bunun yanında çevresel bilgi alt boyutunda sınıf düzeyine göre anlamlı farklılık bulunmuştur. Araştırmaya katılan öğrencilerin yaş değişkeni ile çevresel bilgi, çevresel tutum ve çevresel algı alt boyutları arasında anlamlı farklılık olduğu bulunmuştur. Bu sonuç Aydemir ve Alım (2020) yapmış oldukları çalışmada benzerdir. Çevresel bilgi alt boyutunda en düşük sıra ortalaması 19 yaş ve altı grubuna aittir. Bunun yanı sıra araştırmaya katılan öğrencilerin mezun olduğu lise türü ile çevresel bilgi, çevresel tutum, çevresel davranış ve çevresel algı puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür ($p>.05$).

Öğrencinin yaşadığı yer değişkenine göre çevre okuryazarlığı alt boyutlarındaki puan ortalamalarının anlamlı düzeyde farklılaştığı; çevresel tutum ve çevresel davranış boyutlarında ise anlamlı düzeyde farklılaşmanın olmadığı anlaşılmaktadır. Farklılığın çevresel bilgi boyutunda ilçede yaşayanlarla şehirde yaşayanlar arasında olduğu; çevresel algı boyutunda ise köyde yaşayanlarla şehirde yaşayanlar arasında olduğu görülmüştür. Ailelerin gelir düzeyine göre çevre okuryazarlığı alt boyutlarından çevresel bilgi, çevresel davranış ve çevresel algı puanlarında anlamlı bir farklılaşma görülmemiştir. Ancak çevresel tutum puanları ailenin gelir düzeyine göre anlamlı derecede farklılaşmaktadır. Bu farklılığın gelir düzeyi iyi olanların lehine olduğu görülmektedir. Morrone ve ark., (2001) düşük gelir düzeyine sahip bireylerin çevresel bilgi düzeylerinin oldukça düşük olduğu rapor etmiştir.

Araştırmaya katılan öğrencilerin anne eğitim türü ile her bir alt boyut puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür. Ancak baba eğitim türü ile çevresel bilgi puanları arasında anlamlı farklılık olduğu bunu yanı sıra çevresel tutum, çevresel davranış ve çevresel algı puanları arasında anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür. İkili karşılaştırmalarda, babası okuryazar ile lise mezunu olanlarla babası ilköğretim mezunu ve lise mezunu olanlar arasında anlamlı farklılığın olduğu belirlenmiştir. Öğrencilerin çevre okuryazarlığı alt boyutlarına ait puan ortalamalarının anne ve baba çalışma durumuna ve çevre konusunda eğitim alma değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmadığı görülmektedir. Aynı durum öğrencilerin çevre konusundaki bilgisini edindiği kaynaklar için de geçerlidir. Araştırmaya katılan öğrencilerin çevresel bilgi, çevresel tutum ve çevresel davranış alt boyutlarına ait puan ortalamalarının çevre konusunda proje hazırlama değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmadığı, çevresel algı alt boyutundaki puan ortalamalarının ise anlamlı düzeyde farklılaştığı ve bu farklılığın çevre konusunda proje hazırlayan öğrenciler lehine olduğu görülmektedir. Öğrencilerin çevresel bilgi ve çevresel algı puanları ailede çevreyle ilgili konular konuşulması değişkenine göre anlamlı düzeyde farklılaşmamaktadır ($p>.05$). Bunun yanında çevresel tutum ve çevresel davranış puanları ailede çevreyle ilgili konular konuşulması değişkenine göre anlamlı derecede farklılaşmaktadır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Sayiter Yıldız: Makalenin fikri, makalenin kurgusu ve konsepti, materyal ve metot, verilerin analizi, verilerin görselleştirilmesi, makalenin yazımı.

Buse Olgaç: Veri toplama, verilerin analizi, verilerin görselleştirme.

KAYNAKLAR

- Archie, M. L. (2003). Advancing education through environmental literacy. <https://tamug-ir.tdl.org/handle/1969.3/27975>
- Aydemir, Y., & Alım, M. (2022). Coğrafya Öğretmen Adaylarının Çevresel Okuryazarlık Düzeylerinin Çeşitli Değişkenler Açısından İncelenmesi. *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 2(2): 1-25.
- Bahtiyar, A., & Can, B. (2017). Fen Öğretmen Adaylarının Bilimsel Süreç Becerileri İle Bilimsel Araştırmaya Yönelik Tutumlarının İncelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Dergisi*, 42: 47-58.
- Bostancıoğlu, D., Saraçoğlu, G. V., & Öztürk, M. (2017). Öğrencilerin çevre farkındalık ve tutum düzeyleri ve bunları etkileyen faktörlerin araştırılması. *Akademik Bakış Uluslararası Hakemli Sosyal Bilimler Dergisi*, 60: 266-278.
- Goldman, D., Yavetz, B., & Pe'er, S. (2006). Environmental literacy in teacher training in Israel: environmental behavior of new students. *The Journal of Environmental Education*, 38(1): 3-22.
- Gökçeli, F. K., & Özer, M. (2022). Meslek Yüksek Okulu Çocuk Gelişimi Öğrencilerinin Çevre Okuryazarlıkları Üzerine Bir İnceleme. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, (64): 379-411.
- Güney, E., & Akıllı, M. (2023). Sınıf Öğretmenlerinin Çevre Okuryazarlık Düzeylerinin Farklı Değişkenlere Göre İncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 36(2): 733-759.
- Kapan, R. (2020). Hemşirelik öğrencilerinin çevre okuryazarlığı düzeylerinin çeşitli değişkenler açısından incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Sinop.
- Kayalı, H. (2018). Din Kültürü Ve Ahlak Bilgisi Öğretmen Adaylarının Çevre Okuryazarlığı Üzerine Bir Araştırma. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 37: 63-69.

- Kışoğlu, M. (2009). Öğrenci merkezli öğretimin öğretmen adaylarının çevre okuryazarlığı düzeyine etkisinin araştırılması. Doktora tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 121. Erzurum.
- Kıyıcı, F. B., Yiğit, E. A., & Darçın, E. S. (2014). Doğa eğitimi ile öğretmen adaylarının çevre okuryazarlık düzeylerindeki değişimin ve görüşlerinin incelenmesi. *Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 4(1): 17-27.
- Morrone, M., Mancl, K., & Carr, K. (2001). Development of a metric to test group differences in ecological knowledge as one component of environmental literacy. *The Journal of Environmental Education*, 32(4): 33-42.
- Moseley, C. (2000). Teaching for environmental literacy. *The Clearing House*, 74(1): 23-24.
- Ogueri, A. C. (2004). The need for environmental education in secondary education level in Nigeria: Problems and challenges. International masters degree thesis on environmental policy department of environment. technology and social studies. Roskilde University: Denmark. 68-9.
- Özer Keskin, M., & Aksakal, E. (2020). An investigation of environmental literacy levels and environmental pollution images of 7th year pup. *International Online Journal of Education and Teaching (IOJET)*, 7(4): 1343-1368.
- Özey, R. (2009). *Çevre Sorunları*. İstanbul: Aktif Yayınevi. Genişletilmiş 3. Baskı.
- Roth, C. E. (1992). Environmental literacy: Its roots. evolution and directions in the 1990s. ERIC/CSMEE Publications.
- Teksöz, G., Şahin, E., & Ertepinar, H. (2010). Çevre Okuryazarlığı. Öğretmen Adayları ve Sürdürülebilir Bir Gelecek. Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi. 39: 307-320.
- Tikka, P. M., Kuitenen, M. T., & Tyns, S. M. (2000). Effects of educational background on student's attitudes. activity levels and knowledge concerning the environment. *Journal of Environmental Education*, 31(3): 12-19
- Uygun, K., & Karabulut, Ş. (2023). Çevre Okuryazarlığı ile İlgili Yapılan Lisansüstü Tezlerin İncelenmesi. *Journal of Innovative Research in Social Studies*, 6(1): 1-18.

Atf İçin: Türkyılmaz, M. (2024). Co⁺²/Klor İleri Oksidasyon Prosesi Vasıtasıyla Bemacid Blue Giderimi, Reaktif Radikallerin Tespiti ve Kinetik Çalışmalar. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 156-167.

To Cite: Türkyılmaz, M. (2024). Bemacid Blue Removal by Co⁺²/Chlorine Advanced Oxidation Process, Detection of Reactive Radicals and Kinetic Studies. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 156-167.

Co⁺²/Klor İleri Oksidasyon Prosesi Vasıtasıyla Bemacid Blue Giderimi, Reaktif Radikallerin Tespiti ve Kinetik Çalışmalar

Mehmet TÜRKİYILMAZ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Co⁺²/Klor prosesinde ilk defa reaktif radikal türlerin oluşumu ve katkıları incelenmiştir.
- Co⁺² ile klorun etkinliği yaklaşık %35 artırılmıştır.

Anahtar Kelimeler:

- Bemacid Blue
- BMG kinetik
- Co⁺² iyon aktivasyonu
- Reaktif klor radikalleri

ÖZET:

Çalışmada Bemacid Blue (BB) sentetik tekstil boyasının gideriminde oksidant olarak kullanılan klorun Co⁺², Ultraviyole-C (UV-C) ve görünür ışık ile kombinasyonları oluşturularak en etkili proses seçilmiş ve optimizasyonu yapılmıştır. Deneyler sonucunda boya giderim verimi ve işletme maliyeti göz önüne alındığında Co⁺²/Klor prosesi seçilmiş ve C₀: 50 mg/L BB (0.84mM), pH:3, klor: 0.8mM ve Co⁺²: 50µM 20 dk reaksiyon süresi optimum şartlarında %97.78 giderim verimine ulaşılmıştır. Proseste %46.1 katkı ile •OH en etkin ve baskın radikaldir, ancak reaktif klor radikallerinin (•Cl₂⁻, •Cl ve •ClO (RCS – Reactive Chlorine Species)) %51.68 toplam katkı ile BB gideriminde etkin bir rol oynadığı belirlenmiştir. Optimum şartlarda gerçek tekstil atık suyu ile yapılan çalışmalar sonucunda, dalga boyu taramasında oluşan 1 ve 2 nolu ana piklerde sırasıyla %83.2 ve %88.6 oranında azalma gerçekleşerek etkin bir boya giderimi sağlanmıştır. Bununla birlikte, Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) modeli için korelasyon katsayısı değeri (R²=0.9999), birinci ve ikinci derece modellerden daha yüksek olduğundan BB'nun Co⁺²/Klor prosesi ile giderimini açıklayan en iyi modeldir.

Bemacid Blue Removal by Co⁺²/Chlorine Advanced Oxidation Process, Detection of Reactive Radicals and Kinetic Studies

Highlights:

- The formation and contributions of reactive radical species in the Co⁺²/Chlorine were investigated for the first time.
- The efficiency of chlorine has been increased by approximately 35% with Co⁺²

ABSTRACT:

In the study, the most effective process was selected and optimized by creating combinations of chlorine, which is used as an oxidant in the removal of BB synthetic textile dye, with Co⁺², UV-C and visible light. Considering the dye removal efficiency and operating cost as a result of the experiments, the Co⁺²/Chlorine process was chosen. Under optimum operating conditions (C₀: 50 mg/L BB (0.84mM), pH:3, chlorine: 0.8mM and Co⁺²: 50 µM 20 min reaction time), 97.78% removal efficiency was achieved. In the process, •OH is the most active and dominant radical with 46.1% contribution. However, it was determined that reactive chlorine radicals (•Cl₂⁻, •Cl and •ClO) played an active role in BB removal with a total contribution of 51.68%. As a result of the studies carried out with real textile wastewater under optimum conditions, an effective dye removal was achieved by reducing the main peaks 1 and 2 in wavelength scanning, respectively, by 83.2% and 88.6%. However, since the correlation coefficient value (R²=0.9999) for the Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) model is higher than the first and second order models, it is the best model to explain the removal of BB by the Co⁺²/Chlorine process.

Keywords:

- Bemacid Blue
- BMG kinetic
- Co⁺² ion activation
- Reactive chlorine radicals

¹Mehmet TÜRKİYILMAZ ([Orcid ID: 0000-0001-5484-571X](https://orcid.org/0000-0001-5484-571X)), Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Mehmet TÜRKİYILMAZ, e-mail: mturkyilmaz@ktun.edu.tr

GİRİŞ

Atık sularda bulunan birçok organik bileşik arasında boyarmaddelerin neden olduğu kirlilik yıllardır ciddi bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Sentetik boyalar, doğal boyalara göre renk çeşitliliği ve haslıkları nedeniyle tekstil, kozmetik, kağıt, gıda, deri, plastik ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Tkaczyk ve ark., 2020; Lacene ve ark., 2022). Boyama işlemlerinde kullanılan boyaların yaklaşık %1-2'si üretim sırasında, %1-10'u ise kullanım sırasında doğrudan çevreye salındığı tahmin edilmektedir (Forgacs ve ark., 2004). Atık sulardaki boyalar, suya giren güneş ışığını emer ve yansıtır, bu nedenle su bitkilerinde fotosentezi engeller (Yaseen ve Scholz, 2019), suyun renklenmesine ve estetik problemlere yol açar. Ayrıca boyalar sudaki yaşam için toksik ve insanlar için kanserojen ve mutajeniktirler (Dutta ve ark., 2021). Bu nedenle, bu tür boyar maddeleri içeren atık suların arıtımı, genel olarak suların ve çevrenin korunması için önemlidir.

Sentetik boyaların sulu çözeltiden uzaklaştırılmasındaki temel mekanizma ayırıcı yöntemler (fiziksel ve fizikokimyasal) ve parçalayıcı yöntemler (kimyasal ve biyolojik) olarak iki geniş sınıfa ayrılabilir. Boya giderimi için kullanılan yöntemlerin çoğu ayırma işlemidir ve bu işlemlerin en büyük dezavantajı, koagülasyon işleminde olduğu gibi boya içeren çamurun, membran işlemlerinde olduğu gibi konsantre boya çözeltilsinin ve boya emici adsorbanların bertaraf edilmesidir. Bunun aksine kompleks boyarmadde bileşikleri, kimyasal bozundurma yöntemlerinde bir dizi bozunmaya uğrarlar. İleri oksidasyon işlemlerinin kullanılması durumunda, bozunma prosedürü, nihai oksidasyon derecesine, yani organik kirleticilerin mineralleşmesine kadar ilerler. Bu yöntemler, nihai ürünler olarak karbondioksit, su ve çeşitli inorganik iyonlar üretirler (Nidheesh ve ark., 2018).

İleri oksidasyon süreçleri (İOP'ler), su ve atık sudaki kirleticilerin bozunması için fotokimyasal (UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃), fotokatalitik (TiO₂/UV, Foto-Fenton) veya kimyasal oksidasyon (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) proseslerinin kullanıldığı etkili teknolojilerdir (Pueyo ve ark., 2016; Rodriguez-Peña ve ark., 2020). Bu prosesler, kirleticilerin oksidasyonu için yüksek reaktiviteye sahip, esas olarak hidroksil radikali (•OH) olmak üzere sülfat radikalinin (•SO₄⁻), klor radikali (•Cl) ve benzeri güçlü oksidanların üretilmesine dayanmaktadır. Son on yılda, kirlenmiş suların dezenfeksiyonu ve iyileştirilmesinde diklorür radikali (•Cl₂⁻), klor radikali (•Cl), klor oksit radikali (•ClO) vb. dahil olmak üzere çoklu RCS kullanımı önemli ölçüde artmıştır (Ghanbari ve ark., 2021; Ma ve ark., 2021). Klorun (hipokloröz asit, HOCl ve hipoklorit iyonu, OCl⁻) metal (+2) iyonları (M⁺² iyonları) ve UV ışınması ile aktive edilmesi vasıtasıyla hem •HO hem de RCS üretilir (Meghlaoui ve ark., 2019; Türkyılmaz, 2022). Ayrıca aktive edilen klor tarafından üretilen oksidanlar (HOCl ve OCl), hidrojen peroksitten yaklaşık üç kat daha yüksek kuantum verimlerine ve molar absorpsiyon katsayılarına sahiptir (Xiang ve ark., 2016). Böylece aynı koşullar altında daha uygun maliyetli bir proses ile daha fazla reaktif radikal üretilerek reaksiyon süresi kısaltılmış olacaktır için daha az enerji harcanacaktır.

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanmış Bemacid Blue F2G boyasının klor oksidantının UV-C, görünür ışık ışınlama ve Co⁺² iyonlarının aktivasyonu ile oluşturulan reaktif radikaller vasıtasıyla giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikli olarak proseslerin tekli ve kombinasyonlarının boya giderimi verimlerinin belirlenmesi, proses seçimi ve optimizasyonun yapılması, sonrasında ise optimize edilen proseste oluşturulan radikal reaktif türlerin boyanın bozunmasına katkılarının belirlenmesi ve kinetik çalışmalarının yapılması hedeflenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda, tekstil boya atölyesinde lastikli kumaş renklendirilmesi sonucunda oluşan tekstil atık suyun arıtımı da incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Boya ve Malzemeler

Tekstil atık suyu, Türkiye'nin Gaziantep ilinde dar dokuma sentetik poliamid tekstil ürünlerini boyayan yerel bir boyama tesisinden elde edildi. Boya reçetesi, Bemacid Red (CAS EINECS: 276-115-7, M=583.0 g/mol), Bemacid Blue (CAS EINECS: 267-224-0, M=593.63 g/mol) ve Acid Black 220 (CAS EINECS: 152287-07-5, M=1705.8 g/mol) boya ile sitrik asit ve Tanalev AFP kimyasallarının belirli oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Bu boyalar farklı oranlarda karıştırılarak iyi dayanım ve yüksek parlaklık ile çok çeşitli renk tonları elde edilebilir. Bu firmadan sentetik boya solüsyonunun hazırlanması için BB temin edilmiştir. Katalizör olarak kobalt klorür (CoCl₂·6H₂O) ve oksitleyici NaOCl çözeltisi (~%5 mevcut klor) Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya) tarafından sağlandı. pH'ı ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH, %98, Merck, Darmstadt, Almanya) ve sülfürik asit (H₂SO₄, %98, Merck, Darmstadt, Almanya) kullanıldı. Artık kloru söndürmek için sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃, >%99) ChemLab Company'den (Zedelgem, Belçika), izopropil alkol (IPA)>%98, tertbutylalkol (TBA) > %98, nitrobenzen (NB) > %98, radikalleri temizlemek için Dr. Ehrenstorfer'den (Augsburg, Almanya) satın alınmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıktaydı ve saflaştırılmadan kullanıldı. Yukarıda belirtilen tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlandı ve +4°C'de saklandı.

Deneysel prosedür

Boya reçetesinde yer alan BB boyası 1 g/L konsantrasyonunda sentetik olarak hazırlanmış ve klor ile muamelede UV-C, görünür ışık ve Co²⁺ iyonlarının aktivasyon etkilerinin araştırılması ve proses optimizasyonu için kullanılmıştır. Boya giderimi için sadece klor, sadece UV-C, UV-C/klor, görünür ışık/klor, Co²⁺/klor, UV-C/ Co²⁺/klor ve görünür ışık/Co²⁺/klor prosesleri çalışılmış ve en yüksek giderimin elde edildiği proses için ortam şartları optimize edilmiştir. Proses seçiminde oksidatif denemeler; 0.6 mM klor konsantrasyonu, pH 3, 15 W UV-C ve görünür ışık gücü, 50 µM Co²⁺ iyonu ve 30 mg/L boya konsantrasyonu 100 mL çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca belirli aralıklarla numuneler alınmış ve kalıntı serbest klor hemen taze hazırlanmış sodyum tiyosülfat (NaOCl'nin klora molar oranı = 50:1) ile söndürülmüştür. Tekli boya konsantrasyonları, bir UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu UV 1700 PharmaSpec, Kyoto) ile görünür bölgedeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının (λ_{max}: BB = 652 nm) ölçülmesiyle değerlendirilmiştir. Boya konsantrasyonu, 1 ile 100 mg/L arasındaki başlangıç boya konsantrasyonuna denk gelen absorbans okumalarından elde edilen kalibrasyon eğrisinden (10 nokta) hesaplandı. λ_{max}'daki absorpsiyon ölçümlerinin, BB boyası için boya konsantrasyonları ve absorbans değerleri arasında doğrusal ilişki olduğu bulundu. Boya bozunması, Denklem (1) aracılığıyla hesaplandı.

$$R (\%) = [(C_0 - C)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

burada C₀ ve C sırasıyla başlangıç ve oksidasyondan sonraki boya konsantrasyonlarıdır (Dehghani, Kamali, Jamshidi, Shiri, & Nozari, 2018).

Proses seçiminden sonra, zamana karşı başlangıç klor konsantrasyonu (0.2–1.0 mM), pH (3–11), başlangıç boya konsantrasyonu (20–100 mg/L) ve Co²⁺ (0–100 µM) konsantrasyonları ile proses optimize edildi. Akabinde IPA (25 mM), TBA (100 mM) ve NB (100 mM) ile radikal tuzaklama deneyleri yapılarak, proste oluşun •ClO, •HO ve •Cl₂ reaktif türlerinin her birinin boya giderimine katkı oranları belirlenmiştir. BB boya için belirlenen ve optimize edilen prosesin performansının gerçek bir matris üzerinde değerlendirilmesi için tekstil atık suları üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Gerçek tekstil atık su örneklerinde renk giderimi, UV-vis spektrum taraması sonucunda λ_{max}'ta

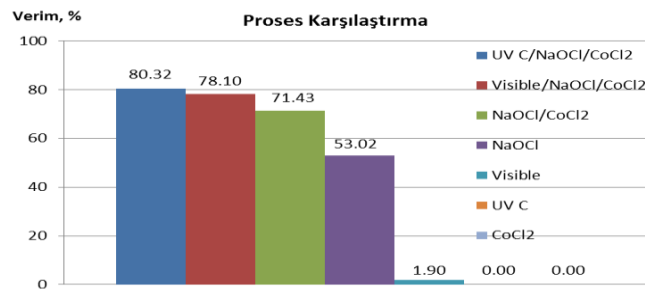
absorbansdaki azalma ile belirlendi. Deneylede çözelti, sabit bir hızda (400 rpm) manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözelti pH'sı, bir Hach HQ40d (Düsseldorf, Almanya) pH-metre kullanılarak 1 M NaOH veya 1 M H₂SO₄ ile ayarlandı. Tüm deneyler en az üç kez tekrarlandı ve ortalama değerler rapor edildi. Fotoliz deneyleri, bir kapağa simetrik olarak yerleştirilmiş 10 adet UV-C ve görünür led ışık lambaları (3 W, 220–240 V, Philips Co., Eindhoven, Hollanda) ile donatılmış 1 L aktif hacme sahip bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Işık gücü kontrol panelinden ayarlanarak 0–30 W aralığında değiştirilebilir. Deney ortamındaki ışık kaynaklarının sıcaklığı etkilememesi için kapaklara soğutma fanları eklenmiştir. Işık yoğunluğunu stabilize etmek için arıtmadan 15 dakika önce lambalar açıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

BB Gideriminde Proseslerin Karşılaştırması

BB giderimi için sentetik numuneler ile klorlama prosesine UV-C, görünür ışık ve Co²⁺ iyonlarının aktivasyon etkileri incelenmiştir. Bu amaçla karanlık klorlama, sadece UV-C, sadece görünür ışık, Co²⁺/klor, UV-C/Co²⁺/klor ve görünür ışık/Co²⁺/klor prosesleri çalışılmış ve renk giderimine ait sonuçlar şekil 1'de gösterilmiştir. Reaksiyon koşulları her prosese uygun olacak şekilde 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 0.8 mM klor konsantrasyonu, 15 W gücünde UV-C ve görünür ışık ışması, orijinal numune pH'sında (6.53), 50 µM Co²⁺ iyon konsantrasyonu ile 20 dakikalık reaksiyon süresi sonunda numuneler alınmış ve spektrofotometrede okumaları yapılarak giderim verimleri belirlenmiştir. Proses seçiminde en yüksek BB gideriminin elde edildiği proses seçilmiştir. Bu kapsamla şekilde görüleceği üzere Co²⁺ iyonları, sadece UV-C ve görünür ışık ışması boya gideriminde etkisizdir, bu da çözeltide hiçbir serbest radikal üretilmediğini gösterir. BB giderimde karanlık klorlama ise %53.02 oranında giderim sağlamıştır. Co²⁺/klor, UV-C/Co²⁺/klor ve görünür ışık/Co²⁺/klor prosesleri etkili boya giderimi yaparak sırasıyla %71.43, %80.32 ve %78.1 değerlerine ulaşılmıştır. Bu proseslerde elde edilen verim değerlerinin birbirine yakın olması ve ışık kaynağı kullanımına ait enerji sarfiyatları göz önüne alındığında, klorun Co²⁺ iyonları ile aktivasyonunun boyaların ve tekstil atık suyunun gideriminde kullanılmasının ve optimizasyonun yapılmasının maliyet açısından etkin bir çözüm oluşturacağı düşünülmüştür.

Meghlaoui ve ark., (2019) refrakter tekstil boyaalarının bozunması çalışmalarında tek başına klorlama ile eliminasyonların oldukça az olduğu, serbest klorun bir geçiş metali ile katalizi sonucunda, muhtemelen serbest radikallerin bozunma sürecine dahil edilmesinden dolayı, boya gideriminin %60'tan fazla arttığını bildirerek sinerjik etkiyi desteklemiştir. Rafiei ve ark., (2021) DR83:1 boya bozunum çalışmalarında UV fotolizin kendi başına her koşulda giderimde önemli bir değişiklik oluşturmadığını bildirmiştir. Bu sonuçlar Co²⁺ iyonu ile UV-C ve görünür ışık kaynaklarının serbest kloru aktive ederek serbest radikallerin oluşumuyla sinerjik etkinin varlığını doğrulamış olmaktadır.



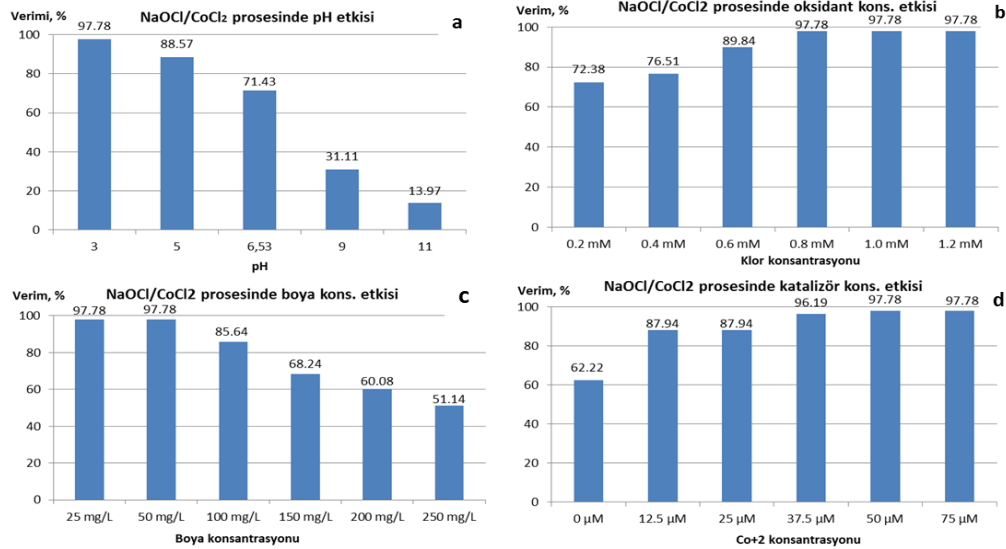
Şekil 1. Proseslerde Elde Edilen BB Giderim Verimleri (C_{o-boysa}=50 mg/L, C_{o-klor}=0.8 mM, 15 W UV-C ve Görünür Işık Gücü, pH: 6.53, C_{o-iyon}=50 µM Co²⁺)

Co²⁺/klor prosesinin optimizasyonu

pH'nın etkisi

Co²⁺/klor prosesi vasıtasıyla BB'nin bozunması üzerine çözelti pH'sının etkisi, 3-11 pH aralığında, 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 50 µM Co²⁺ ve 800 µM klor konsantrasyonları için 20 dk reaksiyon süresinde değerlendirildi. Sulu çözeltilerde, ana serbest klor türleri pH'ya bağlı olarak değişir. pH<3'te sadece Cl₂ mevcut iken, 4<pH<6.5'te baskın serbest klor türü hipokloröz asit (HClO) ve pH≥8'de hipoklorit iyonudur (ClO⁻). 6.5<pH<8 aralığında klor ağırlıklı olarak HClO olmak üzere ve ClO⁻ ile karışım halinde bulunur (Behin, Akbari, Mahmoudi, & Khajeh, 2017). Cl₂(aq), pH 3'te en olası reaktif klor türüdür ve HClO'dan daha reaktiftir (White, 2010). Bu durum belirtilen şartlarda en yüksek boya giderimleri için Co²⁺'nin klorla birleştirilmesinin en faydalı etkisinin Şekil 2a'da belirtildiği gibi açık bir şekilde pH değeri 3'te elde edilmesi açıklamaktadır.

Diğer bir husus ise, HOCl ile karşılaştırıldığında, OCl⁻, HO• ve Cl• radikallerinin daha yüksek bir süpürücü potansiyeline sahip olduğundan boya giderim verimliliğinin asidik şartlar altında daha yüksek olması beklenir (Lee ve ark., 2019). Ayrıca Rafiei ve ark., (2021) DR83:1 gideriminde çözelti pH'sının bazik şartlara gelmesiyle UV/klor prosesleri için k_{obs} hız sabiti değerlerinin aşırı düştüğünü bildirmiştir.



Şekil 2. Co²⁺/Klor Prosesinin Optimizasyonu (a: pH'nın, b: Klor Konsantrasyonunun, c: Boya Konsantrasyonunun, d: Co²⁺ Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi)

Klor konsantrasyonunun etkisi

Şekil 2b, 50 µM'lik bir Co²⁺ başlangıç konsantrasyonu ve pH 3'te Co²⁺/klor sistemi ile BB'nin (C₀=50 mg/L) giderim verimi üzerindeki klor konsantrasyonunun etkisini gösterir. BB giderimleri, 0,2–1,0 mM aralığında klor konsantrasyonu uygulanarak incelenmiş, artan klor konsantrasyonu ile birlikte 0,8 mM konsantrasyona kadar verimde artış olmuş, sonrasında klor konsantrasyonundaki artış ile verimde değişim gerçekleşmemiştir. En düşük klor konsantrasyonunda (0,2 mM) bile %70'in üstünde giderim meydana gelmiştir. Klor konsantrasyonundaki artış ile 0,8 mM konsantrasyonda %35,1'lik verimde artış gerçekleşerek maksimum giderim verimine ulaşılmıştır. Ancak 0,8 mM konsantrasyonundan sonra çalışılan 1,0 ve 1,2 mM klor konsantrasyonunda verimde bir değişiklik oluşmamıştır.

Başlangıçtaki klor konsantrasyonundaki artış sistemdeki serbest radikal öncüleri olarak HOCl ve OCl⁻'nin artmasına yol açar, bu da daha fazla RCS ve •HO oluşumuna neden olur. Bu durum

başlangıçtaki BB giderimindeki artıştan sorumlu olabilir. Bununla birlikte, pH 3'te boyaların bozunmasından sorumlu olan $\bullet\text{Cl}_2^-$, bakiye klor tarafından yüksek hızla (ClO^- ile $\bullet\text{Cl}_2^-$ arasındaki hız sabiti $k=5.4 \times 10^8$ 1/M.s) ve konsantrasyonda tüketilebilir (Behin ve ark., 2017), bu da boyaların oksidasyonunu inhibe etmesine neden olur. Ayrıca, oluşturulan radikallerin kendi aralarında yüksek oranda rekombinasyon reaksiyonlarının meydana geldiği bilinmektedir (Rafiei ve ark., 2021; Zhao ve ark., 2013). Bu da, yüksek klor konsantrasyonunda, radikallerin hedef moleküllerle reaksiyon vermek yerine birbirleri ile rekombinasyonu giderim verimini negatif etkileyecektir. Bu durum artan klor konsantrasyonu ile boyaların giderim verimindeki azalmayı açıklar. Benzer sonuçlar Gao ve ark., (2020), Kim ve ark., (2020) yaptıkları çalışmalarda gözlenmiş ve bu durum, $\bullet\text{Cl}$ ve $\bullet\text{HO}$ radikallerinin fazla klor varlığında daha az reaktif OCl^- üretmesine atfedilmiştir.

Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

0.8 mM klor konsantrasyonunda, pH değeri 3'te ve 50 μM Co^{+2} konsantrasyonunda Co^{+2} /klor prosesinin performansı üzerindeki başlangıç boya konsantrasyonlarının etkisi Şekil 2c'de gösterilmiştir. Boya giderim etkinliği artan konsantrasyona karşı verimde azalma göstermiştir. BB esnek bağlara sahip olmasından dolayı oluşturulan radikallerle verdiği reaksiyonlar sonucunda çalışılan 25, 50 ve 100 mg/L kadar olan boya konsantrasyonlarında yüksek verimler elde edilmiştir. Ancak en yüksek verime 50 mg/L'de ulaşıldığından optimum seçilmiştir. Bu noktadan sonraki boya konsantrasyonundaki artışlar giderim verimini ciddi oranda (>%30) düşürmüştür. Bu durum üretilen reaktif radikallerin kirletici konsantrasyonu karşısında yetersiz kaldığının bir göstergesidir. Xiong ve ark., (2020) ve Rafiei ve ark., (2021) aşırı DR 83:1 konsantrasyonlarının (100 mg/L) k_{obs} değerlerini önemli ölçüde azalttığı ve UV/klor prosesi üzerinde giderim verimliliğine olumsuz bir etkisi olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte boya konsantrasyonunun artmasıyla elimine edilen miktar önemli ölçüde artmıştır. Bu, C_0 ne kadar yüksek olursa Co^{+2} /klor işleminin faydalı etkisinin o kadar yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.

Co^{+2} konsantrasyonunun etkisi

Co^{+2} /Klor prosesinde kobalt iyonlarının aktivasyon görevi gördüğü ve oksitleyici türlerin oluşumunda faydalı bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Bu amaçla boyaların bozunması, optimum boya ve klor konsantrasyonlarında, pH 3'te ve farklı başlangıç Co^{+2} konsantrasyonlarında da (0– μM) araştırılmıştır (Şekil 2d). Boyaların giderim verimliliği, genel olarak Co^{+2} konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Katalizör yokluğunda %62.22 giderim olurken 25 μM kobalt konsantrasyonunda %41 verim artışı ile %87.94'e ulaşılmıştır. Kobalt konsantrasyonu 37.5 μM 'a yükseltildiğinde verimdeki artış %9.35 ile %96.19'a ulaşmıştır. En yüksek giderim ise 50 μM konsantrasyonda %97.78 olarak elde edilmiştir. Bu noktadan sonra katalizör miktarında yapılan artış verimi etkilememiştir. Kobalt iyonunun varlığının BB giderimine yaklaşık katkısı %57.2 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç çok düşük konsantrasyonlarda bile kobalt iyonlarının BB boyasının bozunmasında reaktif radikal türlerin oluşumunu tetikleyerek oldukça önemli bir aktivasyon oluşturduğunu göstermektedir.

Klor konsantrasyonunun etkisine benzer şekilde, Co^{+2} konsantrasyonu arttıkça oksitleyici radikallerin üretimi de artar. Bununla birlikte, daha yüksek Co^{+2} konsantrasyonlarında, kobalt ve boya molekülleri arasında $\bullet\text{Cl}_2^-$ ve $\bullet\text{OH}$ ile reaksiyona girmek için rekabet olabilir, bu da boyanın bozunma hızını olumsuz yönde etkiler (Tosik ve ark., 2004; Meghlaoui ve ark., 2019). Sonuç olarak, giderim verimi, daha yüksek Co^{+2} konsantrasyonlarında önemli ölçüde değişmedi.

Geleneksel Fenton prosesinde, çok düşük Fe^{2+} dozajı veya çok yüksek H_2O_2 dozajı, $\bullet\text{OH}$ üretmek için katalitik etkinin olmamasına neden olmuştur. Ancak, çok yüksek Fe^{2+} yüklemesi $\bullet\text{OH}$

tüketir ve Fenton verimi böylece azalır. Başka bir deyişle, iyi bir arıtma etkisi isteniyorsa Fe²⁺/H₂O₂ optimize edilmelidir (He ve ark., 2022). Benzer mekanizma Co²⁺/klor prosesinde de mevcut olabilir. Ayrıca, MengQiao ve ark., (2018) çöp sızıntı suyu membran konsantrasyonunun ileri oksidasyon prosesleri ile birleştirilmiş geçiş metali (Fe²⁺/NaClO) ile arıtılmasında artan demir konsantrasyonu ile KOİ giderim veriminin arttığı, sonrasında 80-100 mmol konsantrasyona kadar değişim göstermediği bildirilmiştir.

Reaktif radikal türlerin belirlenmesi

Co²⁺/klor prosesinde BB boya moleküllerinin bozunmasına •OH ve RCS (•Cl, •ClO ve •Cl₂⁻) farklı reaktif radikal türlerin üretimi neden olur. Her oksidatif radikalın katkısını belirlemek için nitrobenzen (NB), t-butanol (TBA) ve izopropanol (IPA) içeren radikal süpürücüler kullanıldı. NB, sadece •OH ile reaksiyona girer. NB'nin •Cl ve •Cl₂⁻ ile reaktivitesi ihmal edilebilir olduğundan •OH rolünü ayırt etmek için seçici radikal prob olarak kullanıldı (Yang ve ark., 2020). TBA hem •HO hem de •Cl ve •ClO yüksek reaktivite ile söndürebilirken, TBA'nın •Cl₂⁻ ile reaksiyon hızı ihmal edilebilir düzeydedir (Gao ve ark., 2020). IPA ise •HO, •Cl ve •Cl₂⁻ türleri için güçlü reaktivite gösterirken, •ClO ile reaktivitesi önemsizdir (Kläning ve Wolff, 1985).

IPA, BB boya numunesi üzerinde yüksek inhibitör etki göstermiş, •ClO BB boya giderimine katkısı %6.69 olmuştur. Bu, ClO•'nin bu arıtma prosesinde verimli bir oksitleyici radikal olarak kabul edilemeyeceğini gösterir. Optimum değerlerde gerçekleştirilen Co²⁺/klor prosesinde NB varlığında, boyaların giderim verimliliğinde maksimum giderim verimine göre %46.1 değer azalması meydana gelmiştir. Bu değer NB'nin •HO radikalini tuzaklamasından ötürü bu radikalın BB boya giderimine katkısı olarak değerlendirilir. NB varlığında elde edilen %51.68 verim değeri ise RCS türlerinin BB giderimine katkısı olarak değerlendirilir. TBA varlığında ise giderimden •Cl₂⁻ sorumludur ve giderime %25.32 ile kabul edilebilir bir katkı yüzdesi göstermiştir. IPA, TBA ve NB varlığında elde edilen sonuçlar arasındaki fark değerlendirildiğinde •Cl'nin etkinliğinin %19.74 olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar Co²⁺/Klor sisteminde •HO'nin reaktif radikal türler arasında en baskın tür olduğunu, •Cl₂⁻ ve •Cl'nin •HO'ne kıyasla bireysel olarak daha az etkin olduğu söylenebilir. Ancak BB boya giderimine RCS türlerinin toplam etkisi göz önüne alındığında bu radikal türlerin giderime toplam katkısı •HO'nden fazladır. Bu da RCS reaktif türlerin BB gideriminde etkin bir rol oynadığının göstergesi olarak değerlendirilebilir. Ghanbari ve ark., (2021) UV/Klor ile acetaminofen bozunumu çalışmalarında pH 3'te baskın türlerin sırasıyla •HO ve •Cl₂⁻ olduğunu, •ClO oksidasyonunun ihmal edilebilir olduğunu bildirmiştir. Nikravesht ve ark., (2020) asidik pH'da kHO•'nin kCl•'den daha yüksek olduğunu ve •HO'nun gözlemlenen yüksek katkısı muhtemelen asidik pH'de HOCl'nin yüksek ayrışmasından kaynaklandığını, boyanın mineralizasyonu ve klorlu organik bileşiklerin oluşma olasılığının düşük olması açısından avantajlı olduğunu ifade etmişlerdir.

[Boya]/[Oksidant] ve [Oksidant]/[Katalizör] molar oranları ile doğrulama deneylerinin yapılması

[Boya]/[oksidant] molar oranı mevcut kirlenici ile reaksiyona girecek optimum radikal miktarını belirttiğinden giderim verimi üzerinde önemli bir parametredir. Bir diğer oran ise radikal oluşumunu hızlandırarak katalizör görevi yapan Co²⁺'in klorla olan oranıdır. Bu oranlar radikal türlerin oluşum miktarları ve hızları, oluşturulan radikallerin kirlenici molekülleri, artık oksidant ve birbirileri ile olan reaksiyonlarında önemli rol oynar. Boya konsantrasyonunun, oksidant ve Co²⁺ konsantrasyonunun Co²⁺/Klor prosesi üzerine etkileri teker teker incelenmiş ve optimum değerler BB için belirlenmiştir.

Bu bölümde hesaplanan molar oranlar kirletici konsantrasyonu bilinen bir numunede maksimum giderim veriminin elde edilmesinde kullanılmıştır.

BB; Co: 50 mg/L (0.84mM), pH:3, klor: 0.8mM ve Co²⁺: 50µM 20 dk reaksiyon süresi optimum şartlarında %97.78 giderim verimine ulaşılmıştır. Bu veriler kullanılarak molar oranlar hesaplanmış ve 200 mg/L BB konsantrasyonu için yeni klor ve Co²⁺ konsantrasyonları hesaplanarak doğrulama deneyi gerçekleştirilmiştir. BB'nun mol ağırlığı 593.63 g/mol'dür.

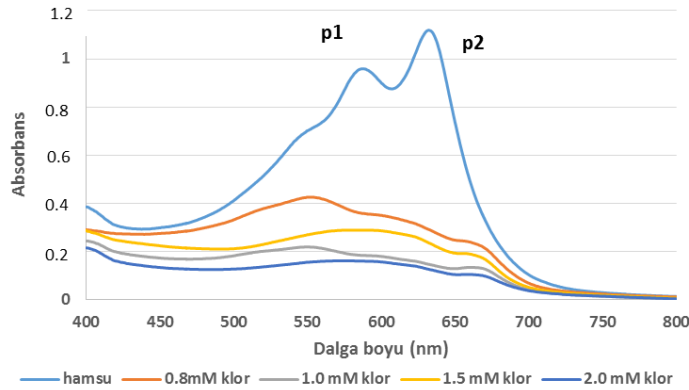
$$[BB]/[klor] = 0.84/0.8 \approx 1 \text{ kat}$$

$$[klor]/[Co^{2+}] = 0.8/0.05 = 16 \text{ kat}$$

Co: 200 mg/L (3.36 mM) için [klor]:3.36 mM ve [Co²⁺]=0.21 mM konsantrasyonlarında pH:3'te ve 20 dk reaksiyon süresinde doğrulama deneyi gerçekleştirilmiş ve %90.3 giderim verimi elde edilmiştir. Boya konsantrasyonunun optimizasyonu için yapılan deneylerde 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu için pH:3, klor:0.8mM ve Co²⁺:50 µM 5dk reaksiyon süresinde ulaşılan verim değeri %60.08'dir ve molar oranlar ile erişilen değer bu değerden yaklaşık %50 fazladır. Doğrulama deneylerinde elde edilen bu sonuç, optimizasyonda ulaşılan verim değerleri ile oldukça yakındır ve bu da molar oranların uygulanabilirliğini göstermektedir.

Gerçek tekstil atık su numunesine Co²⁺/klor prosesinin uygulanması

AB220, BB ve BR asit boya ile sitric asit ve Tanalev AFP kimyasallarının karışımı ile oluşturulan boya reçetesi ile gerçekleştirilen polyamit tekstil ürünlerinin boyanması sonucunda oluşan gerçek atık suyun Co²⁺/klor prosesi ile arıtımı incelenmiştir. pH:3'te klor konsantrasyonu (0.8, 1.0, 1.5 ve 2.0 mM) ve Co²⁺ konsantrasyonu (50, 60, 100 ve 125 µM) optimum reaksiyon süresinde çalışılmış, sonuçlar şekil 3'de verilmiştir. Çalışılan Co²⁺ konsantrasyonları seçilen klor konsantrasyonundan yola çıkarak [klor]/[Co²⁺]= 16 molar oranından hesaplanmıştır. Çalışmalar orijinal atık su pH'sinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Optimum [klor]/[Co²⁺] Oranında Değişen Klor Konsantrasyonlarında Gerçek Tekstil Atık Suyunun Co²⁺/Klor Prosesi ile Arıtımı (Orijinal Atık Su pH= 4.62)

Klor konsantrasyonunun 0.8'den 1.5 mM'a artması atık sudan renk gideriminden sorumlu olan •HO ve RCS radikallerinin daha fazla üretilmesine neden olduğundan giderim artırmış, ancak sonraki konsantrasyon artışları ile giderimde bir miktar azalma meydana gelmiştir. Ham suyun vermiş olduğunu pik 1 (588 nm) ve pik 2 (632 nm) ana noktalarındaki absorbans değerlerinde 20 dk reaksiyon süresinde 1.5 mM klor 0.09 mM Co²⁺ konsantrasyonlarında sırasıyla %83.2 ve %88.6 azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçlar klor ile tekstil atık suyunun arıtımında Co²⁺ iyonlarının aktivasyon etkisinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.

Kinetik deneyler

Bu çalışmada, Co⁺²/klor oksidasyon prosesi ile BB'nun giderilme kinetiğini incelemek için birinci dereceden, ikinci dereceden ve Behnajady–Modirshahla–Ghanbery (BMG) reaksiyon kinetiği kullanılmıştır.

Birinci dereceden reaksiyon kinetiği (Sun ve ark., 2009):

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 C_t \quad (2)$$

İkinci dereceden reaksiyon kinetiği:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 (C_t)^2 \quad (3)$$

burada C_t herhangi bir zamanda BB'nun konsantrasyonudur, k₁ ve k₂ sırasıyla birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerinin görünen kinetik hız sabitlerini temsil eder; t reaksiyon süresidir. (2) ve (3) denklemleri integrali alınarak (4) ve (5) nolu denklemler elde edilebilir.

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (5)$$

Behnajady ve ark., (2007), Denklem 6'da gösterildiği gibi reaksiyon kinetiğini simüle etmek için bir matematiksel model türetmiştir.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{m+b} \quad (6)$$

$$\frac{t}{1-(C_t/C_0)} = m + bt \quad (7)$$

burada C_t, t zamanındaki boya konsantrasyonudur, C₀, başlangıçtaki ilk boya konsantrasyonudur, b ve m, sırasıyla, oksidasyon kapasitesi ve bozunma hızı ile ilgili iki karakteristik sabittir. t/(1-(C_t/C₀))'ye karşı t'yi çizerek, m'yi kesişim noktasından ve b ise eğimden elde edilir.

Korelasyon katsayısı değerleri 1'e yaklaştıkça, deneysel kinetik veriler ile kinetik model arasında daha iyi bir uyumun sağlandığı ifade edilir. Çizelge 1'den de görülebileceği gibi, birinci derece ve ikinci derece modellerin deneysel verilere uyumu düşük korelasyon katsayıları nedeniyle iyi değildir. Bununla birlikte, Behnajady–Modirshahla–Ghanbery modeli için korelasyon katsayısı değeri, birinci ve ikinci derece modellerden daha yüksektir. Bu nedenle BMG kinetik modeli, BB'nun Co⁺²/Klor prosesi ile giderimini açıklayan en iyi modeldir. Ayrıca BMG kinetik modeli, daha önceki çalışmalarda Acid Yellow 23'ün (Behnajady ve ark., 2007), Acid Red 66 ve Direct Blue 71'in (Tunç ve ark., 2012) renk giderme kinetiğini açıklamak için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Çizelge 1. BB'nun Giderimi İçin Kinetik Modellerin Parametreleri ve Korelasyon Katsayıları (R²)

Birinci derece kinetik model		İkinci derece kinetik model		BMG kinetik model		
k ₁	R ²	k ₂	R ²	1/m	1/b	R ²
1.6549	0.7627	0.1315	0.8279	9.27	1.288	0.9999

BMG kinetik modelde 1/m'in fiziksel anlamı, prosesdeki ilk BB giderme hızıdır, bu nedenle, daha yüksek 1/m değeri, BB'nun ilk bozunma hızının daha hızlı olduğunu gösterir. Bu çalışmada elde edilen 1/m değeri, Ertugay ve Acar (2017)'in Direct Blue 71 boyasının Fenton oksidasyonu ile giderimi çalışmalarında elde ettikleri değerden yaklaşık 7.5 kat fazladır. Bu sonuç Co⁺²/Klor prosesinde ilk boya bozunma hızının fenton prosesinden daha hızlı olduğunu gösterir. t uzun ve sonsuza yaklaştığında, 1/b değeri, Co⁺²/Klor prosesi sonunda maksimum oksidasyon kapasitesine eşit olan teorik maksimum BB giderme fraksiyonunu gösterir. 1/b değeri yine Ertugay ve Acar (2017)'in çalışmalarında elde ettiği değerden (1.0096) yüksek olduğu için uygulanan Co⁺²/Klor prosesinin oksidasyon kapasitesinin de fenton prosesinden daha fazla olduğu söylenebilir.

SONUÇ

Bu çalışma, Co²⁺ ve klor arasındaki sinerjistik etkinin BB sentetik boya numunesinde ve gerçek tekstil atık suyunda renk giderimini ve bozunma hızını önemli ölçüde artırabileceğini ortaya koymuştur. Prosesin verimliliği esas olarak çözelti pH'si, Co²⁺/klor ve başlangıç boya konsantrasyonları ile kontrol edildi. Asidik koşullarda (pH değeri 3) iken en iyi verim elde edilirken bazik koşullarda bozunmanın inhibisyonu ile proses performansı solüsyon pH'sinden etkilenmiştir. Klor ve kobalt konsantrasyonlarının artışı optimum doz sonrasında prosesin verimindeki azalmadan sorumluydu. Klorun Co²⁺ tarafından aktivasyonu ile •HO ve diğer RCS'leri (•Cl, •ClO ve •Cl₂⁻) üretilir. Hidroksil radikalleri, bireysel RCS türlerine kıyasla boyaların Co²⁺/klor sistemi tarafından bozunmasından esas olarak sorumluydu. Ancak RCS'nin toplam katkısı •OH'den fazlaydı. Süreç, gerçek tekstil atık su numunesi gibi çok karmaşık bir matriste bile çok iyi çalıştı. Co²⁺/klor prosesinin çalışılan sentetik boya numunesi ve gerçek tekstil atık suyu üzerindeki işlevi, bu prosesin çalışılan dalga boylarındaki aromatik halkaları yok ederek renk giderme için verimli bir işlem olabileceğini göstermiştir. Optimizasyonu yapılan çalışma koşulları göz önüne alındığında, Co²⁺/klor prosesi, gelişmiş atık su arıtımında endüstriyel uygulamalar için umut verici olabilir. Ancak, bozunma mekanizmalarının aydınlatılması ve yüksek klor konsantrasyonları, Cl⁻ dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumundan kaynaklanan biyolojik riskler sonraki çalışmaların endişe konusu olmalıdır.

TEŞEKKÜR

Makale kapsamında incelenen boyaların ve tekstil atıksularının teminindeki desteğinden dolayı Kimya Yüksek Mühendisi Metin MUTLU'ya ve Dr. Öğretim Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a laboratuvar çalışmalarında teknik desteği ve makalenin yazımında katkılarından dolayı teşekkür ederim. Editörlere ve eleştirmenlere, makalenin kalitesini önemli ölçüde artırmaya yönelik düşünceli yorumları ve önerileri için minnettarım.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Behin, J., Akbari, A., Mahmoudi, M., & Khajeh, M. (2017). Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale. *Water research*, 121, 120-128.
- Behnajady, M., Modirshahla, N., & Ghanbary, F. (2007). A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2), 98-102.
- Dehghani, M., Kamali, Y., Jamshidi, F., Shiri, M. A., & Nozari, M. (2018). Contribution of H₂O₂ in ultrasonic systems for degradation of DR-81 dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 107, 332-339.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497-4531.
- Ertugay, N., & Acar, F. N. (2017). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1158-S1163.

- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Gao, Y.-q., Chen, J.-x., Zhang, J., & Yin, D.-q. (2020). Oxidation of β -blocker atenolol by a combination of UV light and chlorine: kinetics, degradation pathways and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology*, 231, 115927.
- Ghanbari, F., Yaghoot-Nezhad, A., Waclawek, S., Lin, K.-Y. A., Rodríguez-Chueca, J., & Mehdipour, F. (2021). Comparative investigation of acetaminophen degradation in aqueous solution by UV/Chlorine and UV/H₂O₂ processes: kinetics and toxicity assessment, process feasibility and products identification. *Chemosphere*, 285, 131455.
- He, T., Deng, L., Lai, B., Xu, S., Wang, L., Zhang, Y., Hu, C. (2022). The performance of Fe²⁺/ClO⁻ system in advanced removal of fulvic acid under mild conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107515.
- Kim, T.-K., Kim, T., Cha, Y., & Zoh, K.-D. (2020). Energy-efficient erythromycin degradation using UV-LED (275 nm)/chlorine process: radical contribution, transformation products, and toxicity evaluation. *Water research*, 185, 116159.
- Kläning, U. K., & Wolff, T. (1985). Laser flash photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl- and Br-atoms. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 89(3), 243-245.
- Lacene Necer, I., Oukebdane, K., & Didi, M. A. (2022). Central composite design optimization study of the sorption of Bemacid blue Anthraquinone dye by Fe₃O₄-bentonite from a cupric medium. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-20.
- Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Zhang, M. (2021). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 275, 130104.
- Meghlaoui, F. Z., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., & Ashokkumar, M. (2019). Rapid catalytic degradation of refractory textile dyes in Fe (II)/chlorine system at near neutral pH: radical mechanism involving chlorine radical anion (Cl₂⁻)-mediated transformation pathways and impact of environmental matrices. *Separation and Purification Technology*, 227, 115685.
- Nidheesh, P., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210-227.
- Nikraves, B., Shomalnasab, A., Nayyer, A., Aghababaei, N., Zarebi, R., & Ghanbari, F. (2020). UV/Chlorine process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors and toxicity evaluation for textile wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104244.
- Pueyo, N., Miguel, N., Ovelleiro, J., & Ormad, M. (2016). Limitations of the removal of cyanide from coking wastewater by ozonation and by the hydrogen peroxide-ozone process. *Water science and technology*, 74(2), 482-490.
- Qiao, M., Zhao, X., & Wei, X. (2018). Characterization and treatment of landfill leachate membrane concentrate by Fe²⁺/NaClO combined with advanced oxidation processes. *Scientific reports*, 8(1), 1-9.
- Rafiei, N., Fatehizadeh, A., Amin, M. M., Pourzamani, H. R., Ebrahimi, A., Taheri, E., & Aminabhavi, T. M. (2021). Application of UV/chlorine processes for the DR83: 1 degradation from wastewater: Effect of coexisting anions. *Journal of environmental management*, 297, 113349.

- Rodriguez-Peña, M., Barrios, J., Becerril-Bravo, E., Rodrigo, M., & Barrera-Díaz, C. (2020). Degradation of endosulfan by a coupled treatments in a batch reactor with three electrodes. *Fuel*, 281, 118741.
- Sun, S.-P., Li, C.-J., Sun, J.-H., Shi, S.-H., Fan, M.-H., & Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 1052-1057.
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 717, 137222.
- Tosik, R., Józwiak, A., & Mitros, M. (2004). Application of oxidation process with the use of H₂O₂ and NaClO to dyes aqueous solutions. *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska Lublin-Polonia*, 6, 58-66.
- Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431-442.
- Türkyılmaz, M. (2022). A comparative study of free chlorine activated by Fe²⁺ and UV C light catalysts in the treatment of real and simulated textile wastewater: Optimization, reactive species and phytotoxicity assessment. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103161.
- White, G. C. (2010). *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*: Wiley.
- Xiang, Y., Fang, J., & Shang, C. (2016). Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water research*, 90, 301-308.
- Xiong, R., Lu, Z., Tang, Q., Huang, X., Ruan, H., Jiang, W., Liu, D. (2020). UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: degradation pathway and product toxicity. *Chemosphere*, 248, 125957.
- Yang, W., Tang, Y., Liu, L., Peng, X., Zhong, Y., Chen, Y., & Huang, Y. (2020). Chemical behaviors and toxic effects of ametryn during the UV/chlorine process. *Chemosphere*, 240, 124941.
- Yaseen, D., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 16, 1193-1226.
- Zhao, X., Wei, X., Xia, P., Liu, H., & Qu, J. (2013). Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by Fe²⁺/NaClO and Fenton oxidation. *Separation and Purification Technology*, 116, 107-113.

Polarization Insensitive and Thin Metamaterial Absorber Performed in High-Frequency 5G Bands

Seher Şeyma ARSLAN MADAK¹, Ahmet TEBER^{2*}, Ramazan TOPKAYA¹

Highlights:

- High frequency of 5G band metamaterial absorber is designed
- An absorption is achieved more than 87.6% from 24.20-27.30GHz
- The suggested absorber is low-cost and facile, which is useful in 5G high frequency applications

Keywords:

- mmWave absorber
- 5G
- Polarization insensitive
- Facile design

ABSTRACT:

A variety of fascinating applications, including 5G communication devices, high-speed data transfer, and large-scale Internet of Things (IoT), make life easier with 5G technology. Despite the 5G's superior features, the percentage of electromagnetic (EM) waves in the environment execute a significant increase, unpleasantly. Broadband metamaterial absorbers are an appealing alternative to gather these unwanted signals. This study aims to numerically investigate a broadband metamaterial absorber (MMA) in the 5G high-frequency spectral range with the metasurface formed with coupled resistors. In addition, the 24.25-27.5GHz frequency range, one of the high-frequency 5G bands used by selected countries such as the European Union and China, was preferred. The minor aim of this study is that the usage of coupled elements as resistors may have the ability to increase the absorption bandwidth and magnitude. Comprehensive simulations were performed using the finite integration technique (FIT) utilized by the CST Microwave Studio program to investigate the absorber performance and other relevant parameters. The unit cell design is created metal-substrate-metal structures as asymmetric, single-layer, and easy to implement. The absorption responses are investigated according to the oblique incidence angle, polarization angle for TE & TM modes. The suggested MMA provided an absorbency response above 87.6% in the frequency range 24.20-27.30GHz under normal incidence. Moreover, to comprehend the physical mechanism on absorption, the top and bottom surfaces of the absorber's electric field and surface current distributions are assessed. The designed MMA resulting in relatively high performance and polarization insensitive is helpful for electromagnetic interference (EMI) shielding of 5G signals in the FR2/mmWave frequency regime.

¹ Seher Şeyma ARSLAN MADAK ([Orcid ID: 0009-0009-5795-8221](https://orcid.org/0009-0009-5795-8221)), Ramazan TOPKAYA ([Orcid ID: 0000-0002-5376-0199](https://orcid.org/0000-0002-5376-0199)), İğdir University, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, İğdir, Türkiye

² Ahmet TEBER ([Orcid ID: 0000-0002-7361-2302](https://orcid.org/0000-0002-7361-2302)), Bayburt University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Electricity and Energy, Bayburt, Türkiye

*Corresponding Author: Ahmet TEBER, e-mail: ahmetteber@bayburt.edu.tr

This study was produced from Seher Şeyma ARSLAN MADAK's Master's thesis.

INTRODUCTION

The 5G technologies' goals are not only to provide mobile broadband service but also to offer essential developments with a much more comprehensive range of applications, such as frequency-selective devices in complex wireless electronic systems and the Internet of Things (IoT) (Naqvi et al., 2022). In 5G technology, there exist additional 5G frequency bands in addition to the low and medium frequency band in the sub-7GHz range, which is defined as frequency range 1 (FR1), additional 5G frequency bands are being available. For this purpose, higher frequency bands over 24 GHz, also known as frequency range 2 (FR2)/mmWave, are actively become available by 5G technology for a variety of applications. The fundamental goal of introducing more spectrum is to overcome the practical challenges brought on by crowding, throughput, and capacity below 7 GHz. (Sleiman, 2021). In the historical process, 5G has dominated scenarios that push the boundaries of wireless communication, with ultra-high speeds, extremely low latency and incredibly high reliability.

In the first 5G spectrum meeting, the 24 GHz (including 24.25–24.45GHz and 24.75–25.25GHz) and 28 GHz (including 27.5–28.35GHz) bands, such a wide bandwidth in the mmWave have been approved for 5G by the Federal Communications Commission (FCC) (Anonymous, 2018). In addition, above FR1 24.25-27.5 GHz has been approved by the European parliamentary research service (EPRS) (Anonymous, 2023). It should be noted that the application and auction procedures for the next open meeting of licenses for the Upper Microwave Flexible Use Service (UMFUS) in the 28 GHz and 24 GHz bands have been created by the FCC. The focus of the researchers might then shift to creating creative solutions for these frequencies. For uniform network coverage in 5G technology, more transmission antennas are necessary compared to 4G. It requires the installation of denser 5G base stations at certain distances. Sensitive equipment in the industrial, scientific, and medical industries may malfunction because of the higher electromagnetic (EM) radiation dosages delivered by these 5G base stations. In some scenarios, 5G mobile phone signals need to be isolated or absorbed for security and confidentiality. Therefore, it also demands EM interference (EMI) protection of 5G signals in the FR2/mmWave frequency regions.

For engagement with wireless communication devices, metamaterial absorbers (MMAs) based on the resonance principle have been investigated such as emitters (Lee et al., 2019), filters (Chen et al., 2018), sensors (Kairm et al., 2014), photodetectors (Li et al., 2019), photovoltaic solar cells (Wang et al., 2012), and infrared camouflage (Lee et al., 2019). Although there are significant studies on MMA designs for microwave (Li et al., 2019; Bilal et al., 2020; Amiri et al., 2020), terahertz (Didari-Bader & Saghaei, 2023; Ma et al., 2023), visible (Chao et al., 2023; Guo et al., 2023) and ultraviolet (Wu et al., 2022; Alsharari et al., 2023) frequencies in the literature, there is still a relative gap in this regard for 5G high frequencies (especially between 24 GHz and 28 GHz bands) (Naqvi et al., 2022). Furthermore, investigations on narrowband, broadband, and ultra-wideband absorbers have limits due to their expensive and sophisticated materials for EM wave enhancement and complicated geometric forms. (Wen et al., 2013; Banadaki et al., 2017; So et al., 2021; Wang et al., 2021). More comprehensive comparisons are given in the discussion section. More recently, it has been shown that in broadband metamaterial absorber designs, far from geometry complexity, it is easier to obtain a high impedance surface absorber by adding lumped resistors (LRs), inductors or capacitors either series or parallel configurations (Chen et al., 2015; Shi et al., 2017). After the aforementioned justifications, the primary goal of this work is to overcome the gap of metamaterial absorbers in broadband for 5G high frequency additional region. This reveals the originality of this study.

In this paper, a novel absorber using lumped resistors operating at 24.20GHz-27.30GHz frequency band for 5G applications is proposed. The investigated lumped resistors' value are chosen to be modeled as the value of RF type resistors, which are easily provided by the market. The absorption is achieved above 87.6%. It means that the suggested MMA has high performance. The substrate material (FR4) with the thickness of $0.129\lambda_0$ ($h=1.6\text{mm}$) where λ_0 is the wavelength based on lower absorption frequency, is utilized to create the absorber is cost-effective, and the structure is simple to design. The general design parameters and procedure for the operation of the MMA in the investigated frequency spectrum are presented in the Materials and Methods section. Results such as the simulated and calculated parameters of the absorber and the physical absorption mechanism underlying the absorption are presented in the Results and Discussion section. Eventually, our results are compared with other articles of 5G in the literature.

MATERIALS AND METHODS

In this section, the materials, design parameters and stages of the presented metamaterial absorber are given in detail. First of all, materials and design procedure are given, then the methodology related to the absorption background is proposed.

Materials and Design Procedure

The symmetric MMA structure, which consists of five stages, contains a single layer of copper (pure)-FR4 substrate-copper (pure) configuration where FR4 is a composite material consisting of a flame resistant (self-extinguishing) glass-reinforced epoxy resin binder and a woven fiberglass fabric. The FR4 (lossy) is selected from the library of CST Microwave Studio program as a substrate material with the parameters of $\epsilon=4.3$, loss tangent(δ)=0.025, $\mu=1$, the electrical conductivity (σ)=0.025 [S/m], and thermal conductivity (κ)=0.3 [W/K/m]. FR4 thickness is chosen $h=1.6\text{mm}$ ($=0.129\lambda_0$ where λ_0 is the wavelength based on the lower frequency of microwave absorption). In the unit cell of MMA, copper is also preferred to use on top and bottom of the MMA including 35microns thickness and a conductivity of $\sigma=5.96\times 10^{-7}\text{S/m}$ as a metallic layer. The bottom surface is entirely covered by the pure copper.

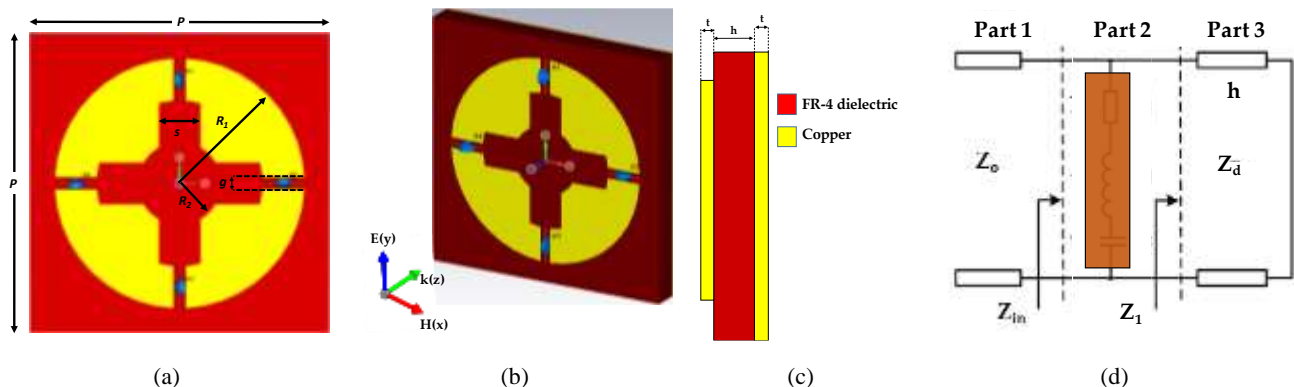


Figure 1. Metamaterial absorber with design parameters (a) frontal view, (b) perspective view, (c) lateral view, and (d) equivalent circuit representation

As is well known, comprehensive optimization of geometric parameters, such as substrate thickness, size, and shape, is necessary to get the optimal configuration with acceptable absorption capabilities. CST Microwave Studio 3D interactive modeling tool is used to create metasurface, substrate and metallic plate, which entirely covers the substrate. In our design, a square structure with a thickness of 35 microns was created in the xoy plane on the xyz coordinate system, with the dimensions in Table 1. This square structure's primary material was copper from the CST library. Similarly, the structure to be used as a substrate was created along the +z axis with the help of the modeling tool, and FR4 was

selected as the material type from the library. Then, the metasurface structure (35 microns thick) embedded on the FR4 surface was created by following the steps in Figure 2. It should be noted that the material parameters of copper and FR4 used in the design are given above.

Modeling of the metasurface was carried out in five steps. First, Stage 1 was created with a circular plate (35-micron thickness) of radius R_1 . Afterward, a concentric circular plate with a radius of 4 mm was extracted from the main plate. Stage 2 was created by removing perpendicular rectangular blocks (0.6 mm in width and 12 mm in length) from the resulting structure. In the third stage, a circular plate with a 2mm radius was removed from the circular plate with an outer radius of 4.2mm, similar to the second stage. Afterward, perpendicular rectangular structures (2 mm wide and 9 mm long) were removed from the created bagel structure, and Stage 3 was completed. The fourth stage was completed by combining the structures in the second and third phases. In the last stage (fifth stage), the MMA structure is created by adding bulk resistors (Figure 1). Equivalent circuit representation has also been added for absorption descriptions. Table 1 contains a list of design parameters.

Two concentric but different sizes of circular structures were created. Then, rectangular blocks in horizontal and vertical positions were subtracted from these two different circular structures. After these processes, these two concentric circular structures were combined. Finally, by adding lumped resistors, the MMA structure is created (Figure 1). The serially connected lumped resistances were defined as the width ($g = 0.6$ mm), length (2 mm), and lumped resistors' thickness (equal to the thickness of the metasurface structure as 35 microns). An edge lumped resistor is defined by a start point and an endpoint in the design. The resistor modeling was carried out in CST Microwave Studio using the RF resistor model approach with the parameters of the parasitic capacitor ($C_p=0.04$ pF), the inductance associated with the resistor value of $L_s (=0.78$ nH), the resistor series lead inductance ($L_{lead}=0.09$ nH) and shunt capacitance ($C_{shunt}=0.015$ pF). Other properties are listed as follows: Resistance in Ohms is 50, simulation temperature in Celsius is 26.85, first and second-order temperature coefficients are zero, and temperature at which parameters are extracted ($T_{nominal}$) is 26.85 in Celsius. The equivalent circuit representation is also attached for the absorption explanations. Table 1 contains a list of the design parameters.

Table 1. Best-performing MMA design parameters for absorption

g (mm)	h (mm)	P (mm)	R_1 (mm)	R_2 (mm)	s (mm)	R(ohm)	t (mm)
0.6	1.6	14.4	6	2	2	51	0.035

Meanwhile, the best absorption results were obtained by performing absorption simulations at different stages (from Stage 1 to Stage 5) illustrated in Figure 2. Based on each stage, the absorption results obtained is going to be discussed in the Results and Discussion section.

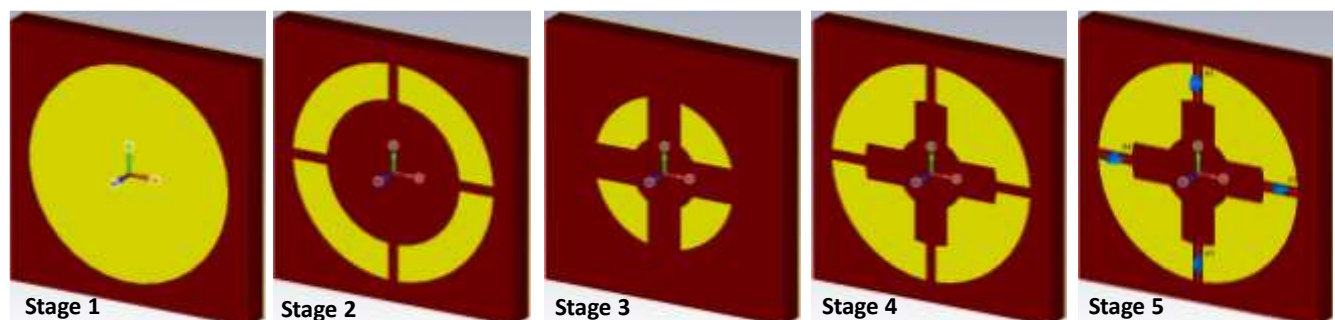


Figure 2. The design stages of the suggested metamaterial absorber

Absorption Mechanism

In order to best (or better) absorbency results, the surface impedance of the metal array should be able to match with the free space wave impedance. The absorption of the metamaterial with an impedance matching between air and MMA can be defined as follows:

$$A(\omega) = 1 - R(\omega) - T(\omega) = 1 - |S_{11}(\omega)|^2 - |S_{21}(\omega)|^2 \quad (1)$$

where $A(\omega)$, $R(\omega)$, and $T(\omega)$ represent the absorbance, reflectance, and transmittance, respectively (Bhattacharyya and Vaibhav, 2014). $R(\omega)$ and $T(\omega)$ are determined from the frequency dependent scattering parameters of $S_{11}(\omega)$ and $S_{21}(\omega)$, respectively. The maximum absorption rate can be maximized by the reflection and transmission coefficients, simultaneously. Because of the thickness of the copper surface, the bottom layer is thick enough to block the transmission of the incident wave, so that $T(\omega)$ will be zero. Then, the absorbency could be obtained as follows:

$$A(\omega) = 1 - R(\omega) = \left| \frac{Z_{in}(\omega) - Z_0}{Z_{in}(\omega) + Z_0} \right| \quad (2)$$

where $Z_{in}(\omega)$ is the characteristic input impedance, while Z_0 is the free space characteristic impedance. In order to optimize the MMA dimensions, the equivalent circuit model has been introduced based on transmission line theory (Nguyen and Lim, 2018), as shown in Figure 1d. The first region of the transmission line has a characteristic impedance of Z_0 . The second region includes RLC combinations in a parallel configuration with the impedance of Z_m , representing the components on the metal top layer. The third region is the shorted transmission line, modeling the FR4 substrate with a length of h (mm) and the Z_d impedance. The input impedance can be calculated for the parallel configuration impedance of the MA and the shorted transmission line as follows:

$$\frac{1}{Z_{in}(\omega)} = \frac{1}{Z_m(\omega)} + \frac{1}{Z_d(\omega)} \quad (3)$$

$$\frac{1}{Z_m(\omega)} = \frac{1}{R_1 + j\omega L_1 + \frac{1}{j\omega C_1}} + \frac{1}{R_2 + j\omega L_2 + \frac{1}{j\omega C_2}} + \frac{1}{R_3 + j\omega L_3 + \frac{1}{j\omega C_3}} + \frac{1}{R_4 + j\omega L_4 + \frac{1}{j\omega C_4}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{Z_d(\omega)} = j \sqrt{\frac{\omega_r \omega_0}{\epsilon_r \epsilon_0}} \tan(kh) \quad (5)$$

$$k = \frac{k_0}{\sqrt{\epsilon_r \omega_r}} \quad (6)$$

Here, ϵ_r is the relative permittivity, while μ_r is the permeability, and k is the wave number travelling through the dielectric substrate, respectively. ϵ_0 is the relative permittivity of free space, while μ_0 and k_0 are free space's permeability and wave number, respectively. The question is: How can researchers ensure impedance matching in investigated frequency regions? The real and imaginary parts of the normalized input impedance (Z) would be 1 and 0, respectively, as an answer. So, Z can be defined as follows (Jang et al., 2014):

$$Z = \sqrt{\frac{(1+S_{11}^2) - S_{21}^2}{(1+S_{11}^2) + S_{21}^2}} \quad (7)$$

The physical absorption mechanism needs to be clarified by obtaining EM constitutive parameters (permittivity and permeability) using S_{11} parameters as follows (Sy Tuan and Thi Quynh Hoa, 2019).

$$\epsilon_{eff} = 1 + \frac{2j}{k_0 h} \frac{S_{11}-1}{S_{11}+1} \quad (8)$$

$$\mu_{eff} = 1 + \frac{2j}{k_0 h} \frac{S_{11}+1}{S_{11}-1} \quad (9)$$

where the wave-number is k_0 where the distance travelled by the incident wave is h . These constitutive parameters figure out an answer to whether the absorbcency occurs because of either an electric or a magnetic resonance (or both).

The frequency domain solver (tetrahedral mesh) of the finite integration technique (FIT) is used to simulate and optimize the absorption performances of the suggested design in the CST software. Periodic boundary conditions are utilized along the x - and y - directions, whereas the open (add space) boundaries are set along the direction of propagation waves, the z -direction (Figure 3). Due to the impedance matching between the resonator and free space, electromagnetic waves pass through the generated metasurface on top when they strike the MMA surface. The dielectric substrate layer in the middle captures EM waves and traps them inside the structure. The metallic layer behind it completely covers the substrate layer and acts as a perfect reflector for the EM waves, preventing signal transmission to the other side.

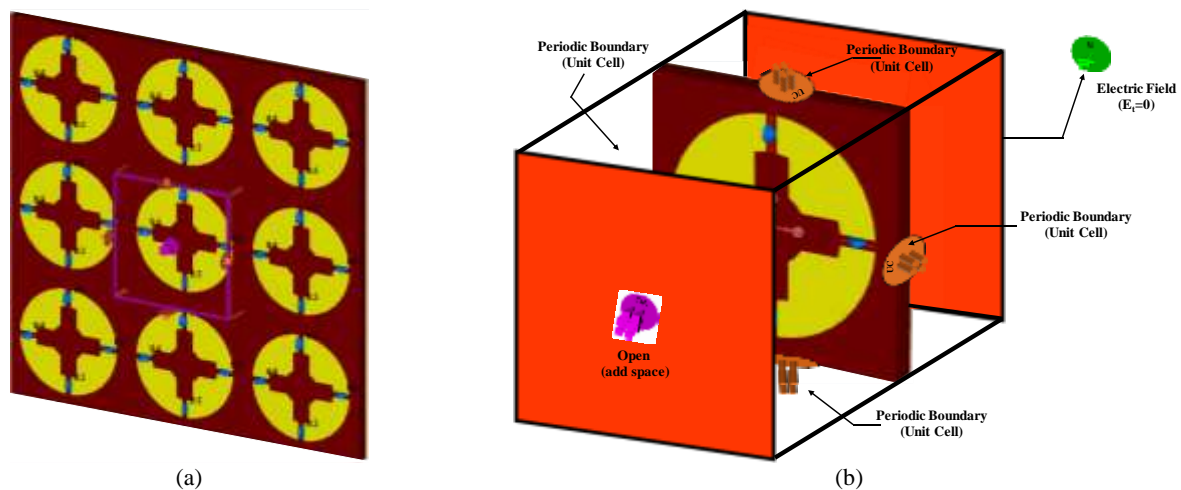


Figure 3. (a) Periodic boundary conditions along x - and y - directions (b) simulation setup with boundary conditions

RESULTS AND DISCUSSION

Parameters and analysis results obtained as a result of the simulation are examined in categories in this section.

Absorption Based on Design Stages

According to the design stages, the impact of architectural changes on electromagnetic wave absorption for 5G is examined. The proposed design (in Figure 1) is briefly created by following the necessary steps outlined in the geometry given in Figure 4. Figure 4a-e represent the absorbcency for each stage in detail, while Figure 4f exhibits the combined absorption results to compare one to another.

Stage 1 consists of a circular structure with a radius of 6 mm centered at the origin. As shown in Figure 4a, over 80% absorption was observed in a very narrow band (below 25GHz) in the scanned frequency range. However, this absorption does not reach an acceptable value. The structure in the second stage was obtained with the 0.6mm wide structure extracted from the circular ring with an outer radius of 6mm and an inner radius of 4mm, in accordance with the design geometry. However, it is clear that the absorption remains below 80%.

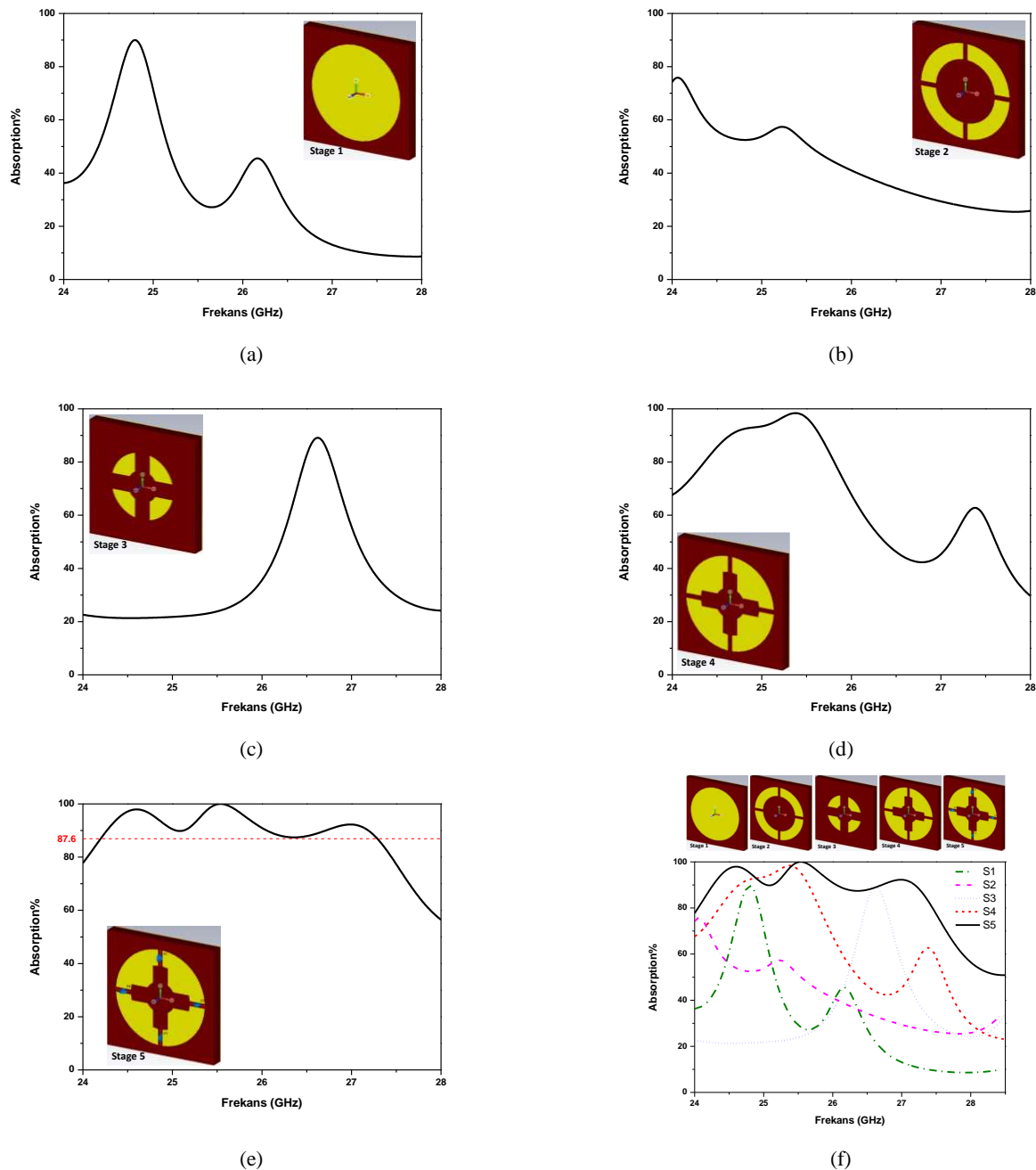


Figure 4. (a-e) Absorption results obtained according to the design stages (f) Combined absorption results

Again, in accordance with the design geometry, the absorption of the third stage structure was observed above 80% in the 26.5-27GHz frequency range, with the 2mm wide structure removed from the circular ring with an outer radius of 4.2mm and an inner radius of 2mm. However, this absorption value is definitely not sufficient and efficient for the band in our area of interest, as it was in the previous stages. The geometry in the fourth stage was combined with the structures of the second and third stages. Even though the absorption results were improved over the absorption bands from Stages 1 to 3, the absorption results still showed that acceptable absorption could not be achieved. Over 87.6% absorption achieved in the fifth stage is achieved between 24.20GHz and 27.30GHz for this study, mainly investigating focused frequency band. Since the aforementioned processes are completed, the absorption for 5G band is accomplished by getting to fifth stage of the suggested metamaterial absorber design.

Oblique Incidence Angle-Based Absorption for TE and TM Mode

The absorption spectral changes is plotted under normal incidence for both TE and TM polarizations in Figure 5. The suggested MMA reveals three distinct absorption points at 24.60GHz, 25.53GHz, and 27.00GHz, corresponding to the reachable absorptivities of 97.90%, 100%, and 92.43%, respectively. More importantly, the high absorbency larger than 87.6% under normal incidence for TE and TM mode is achieved in a wide frequency range of 24.20GHz to 27.30GHz, covering high frequency 5G band except the interval of 27.30GHz-27.5GHz.

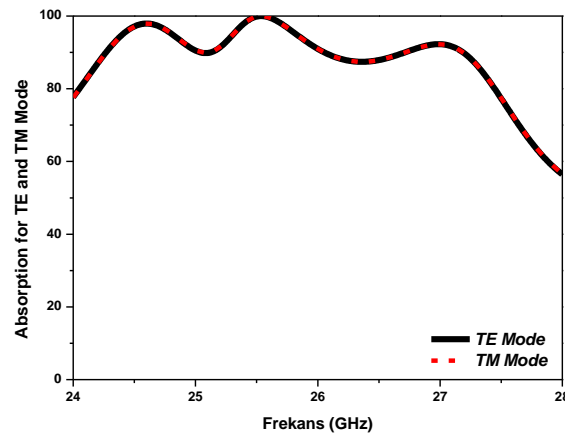


Figure 5. Absorption under normal incidence for TE and TM Mode

In addition, oblique incidence angles based absorption spectral changes are illustrated for TE and TM mode, separately, in Figure 6a and Figure 6b. It is obvious that the designed MMA is incidence angle dependent. Namely, it is sensitive depending on the incidence angle for both mode. Above 80% absorption, resonance points and absorption bandwidth vary. It has been observed that it has a narrower absorption band, while the absorption up to 40° is above 80%. Above 40° , the absorption band shows a serious decrease. The TM mode's absorption curves differ greatly from the TE mode's from Figure 6b.

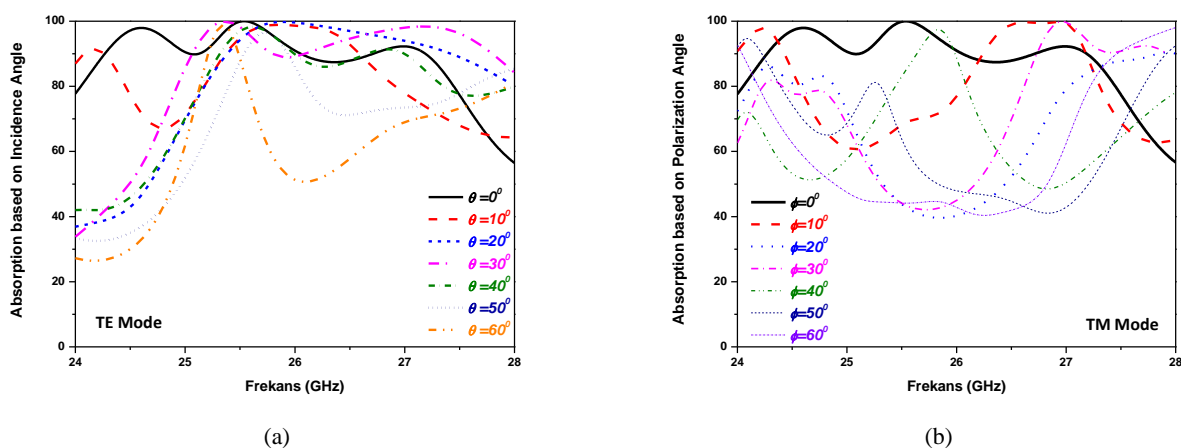


Figure 6. Oblique incidence angle based absorption (a) for TE Mode and (b) for TM Mode

Polarization Angle-Based Absorption for TE and TM Mode

Figure 7 indicates the simulated polarization angle-based absorption results for TE and TM mode. The absorbency remains unchanged depending on different polarization angles, demonstrating that a polarization insensitive MMA is achieved under oblique incidence angle for both mode.

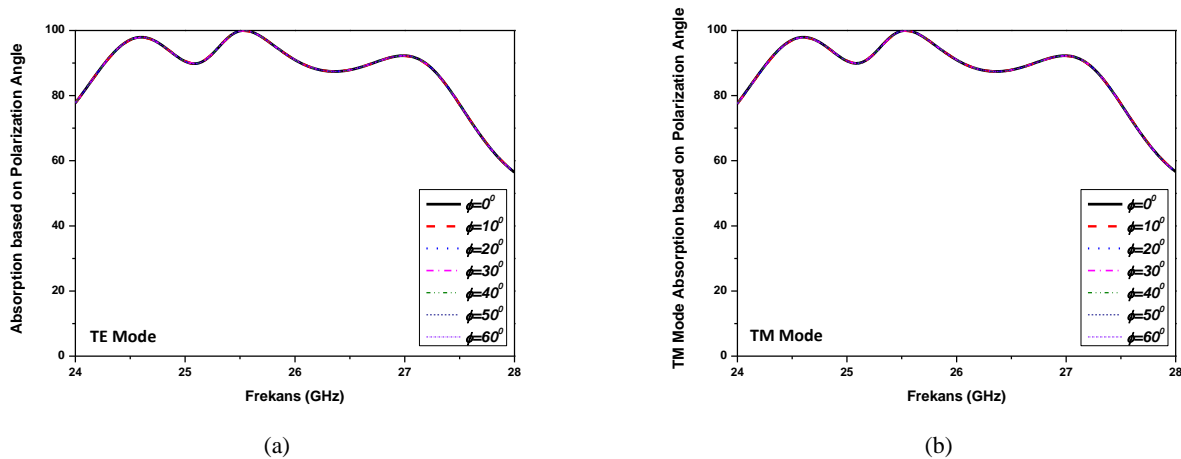


Figure 7. Absorption based on polarization angle (a) for TE Mode and (b) for TM Mode

Effective Permittivity and Permeability

Effective electromagnetic constitutive parameters of ϵ_r and μ_r as complex parameters are retrieved to provide the physical absorption mechanism in detail under normal incidence for TE mode. From Equation 8 and 9, these parameters are obtained, including the real and the imaginary parts. The extracted effective real and imaginary parts of permittivity and permeability are plotted in Figure 8a and Figure 8b. The negative values of for both the imaginary parts of permittivity and permeability obtained confirms that the absorption of suggested MMA mainly occurs by the electric and magnetic resonance. This result is also confirmed with the division of MMA into regional cells by using electric field and surface current distributions in Figure 9.

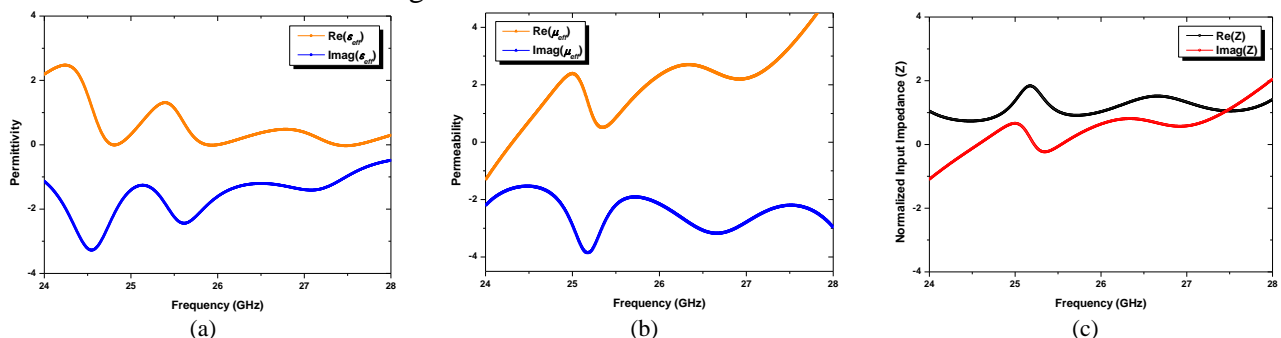


Figure 8. The extracted (a) effective permittivity, (b) effective permeability, and (c) normalized input impedance

The calculated normalized input impedance (Z), including real and imaginary parts is shown in Figure 8c. It is observed that the real part of Z oscillates around 1, while imaginary part of Z oscillates around 0 in the frequency range under focus. These results confirm that the impedance matching is successfully achieved. Moreover, it shows that the absorption mechanism of the designed MMA can be explained by the attached lumped resistors, the effective medium interference theory.

Electric Field and Surface Current Distributions

It is important to understand the physical absorption mechanism in MMA designs and to validate it together with the electromagnetic constitutive parameters. For that purpose, the electric field on the top surface of the MMA and the surface current distributions on top and bottom surfaces of MMA were examined at the frequencies at which resonance occurred. At this point, from the electromagnetic constitutive parameters mentioned above, it is worth remembering again that both electric and magnetic resonance are effective in the physical absorption mechanism, since the imaginary parts of the effective permittivity and permeability parameters are negative. It is now necessary to verify this result obtained

from the electromagnetic constitutive parameters by examining the electric field and surface current distributions on the metamaterial surface in this section.

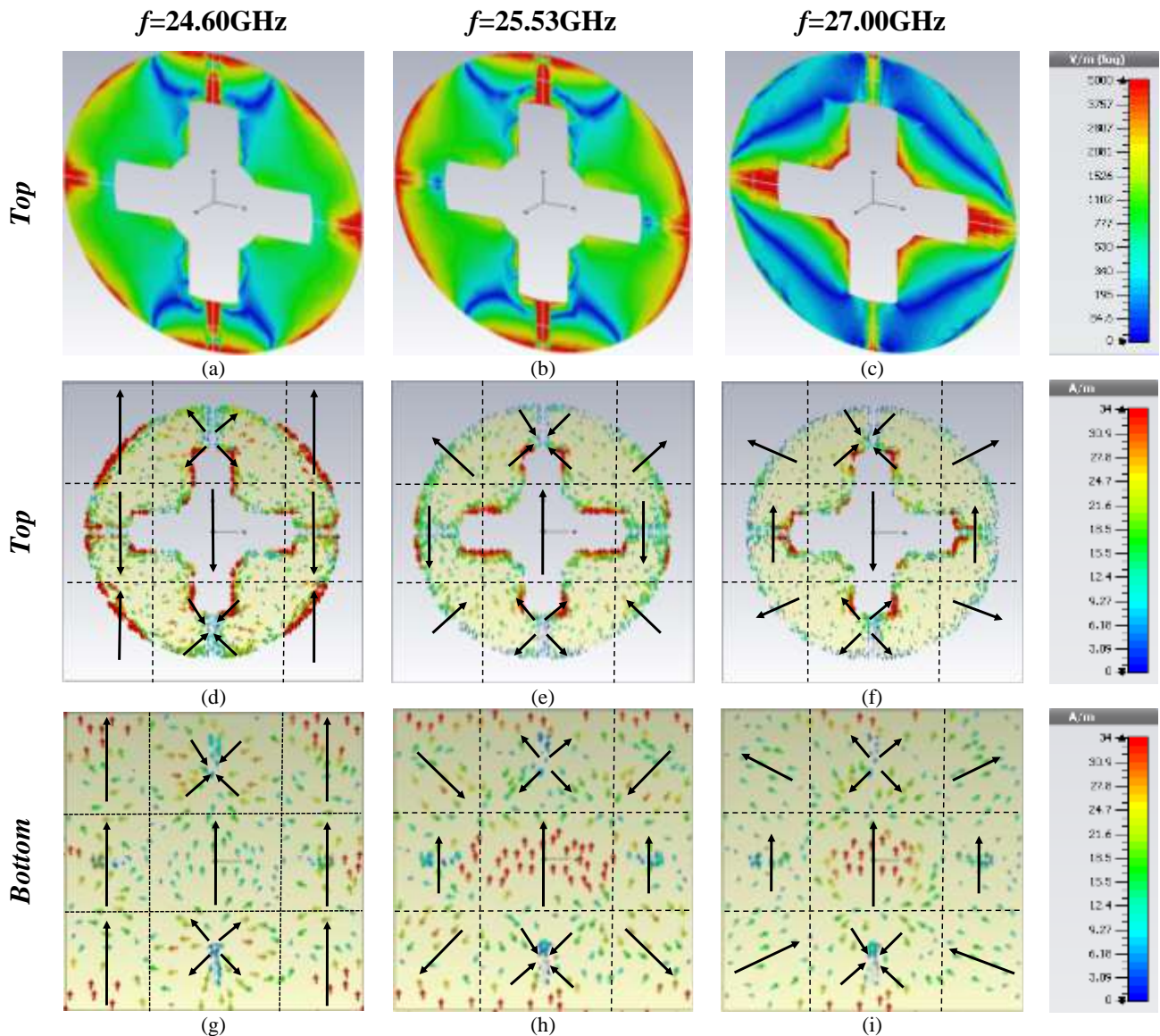


Figure 9. At three peak resonance points of the absorption spectra: (a-c) Electric field distributions on the top surface of the suggested MMA, (b) Surface current distributions on the top surface of the suggested MMA, and (c) Surface current distributions on the bottom surface of the suggested MMA

The electric field and surface current distributions on XoY plane are simulated at the three resonance frequencies of 24.60GHz, 25.53GHz, and 27.00GHz under normal incidence. According to the electric field in Figure 9a-c, the resonant absorption at 24.60GHz and 25.53GHz is mainly generated at the edges of the surface and the lumped resistors. Moreover, the resonant absorption at 27.00GHz is mainly generated at the inner edges of the surface, while in the horizontal axis lumped resistances, more electric field was generated than in the vertical axis lumped resistances. It was also concluded that lumped resistors contributed to the absorption.

The surface current distributions of top surface of the suggested MMA is presented in Figure 9d-f, while Figure 9g-i represents the surface current distributions for bottom surface of the suggested MMA. The surface current distributions were analyzed by dividing the unit cell into regions in a 3x3 matrix format (Table 2). The situations of the surface current distributions on the upper and lower surfaces over this matrix was examined as follows. Considering that parallel surface currents originate from electrical resonance (ER) and anti-parallel surface currents originate from magnetic resonance

(MR), it will be explained regionally which type of resonance has an effect on absorption by using ER and MR notations.

Table 2. The regional distributions of electric and magnetic resonances

$f=24.60\text{GHz}$	$f=25.53\text{GHz}$	$f=27.00\text{GHz}$
$\begin{bmatrix} ER & MR & ER \\ MR & MR & MR \\ ER & MR & ER \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} MR & MR & MR \\ MR & ER & MR \\ MR & MR & MR \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} ER & MR & ER \\ ER & MR & ER \\ MR & MR & MR \end{bmatrix}$

The structure that creates a multi-surface current loops between the upper and lower metallic layers confirms that the absorption takes place with the effect of multi-order electric and magnetic resonance. In this way, it is also concluded that it is in strong agreement with the result obtained from the electromagnetic constituent parameters.

Parametrical Investigation

The absorption changes based on the few dimension parameters in Figure 10a through Figure 10d are simulated at the unit cell size (P), the substrate thickness (h), the resistor values (R), and the radius of the outer ring (R_1). For the highest absorption and the widest frequency range depending on these parameters, the optimized parameters are chosen as following: P=14.4mm, h=1.6mm, R=51 Ω , and R_1 =6mm.

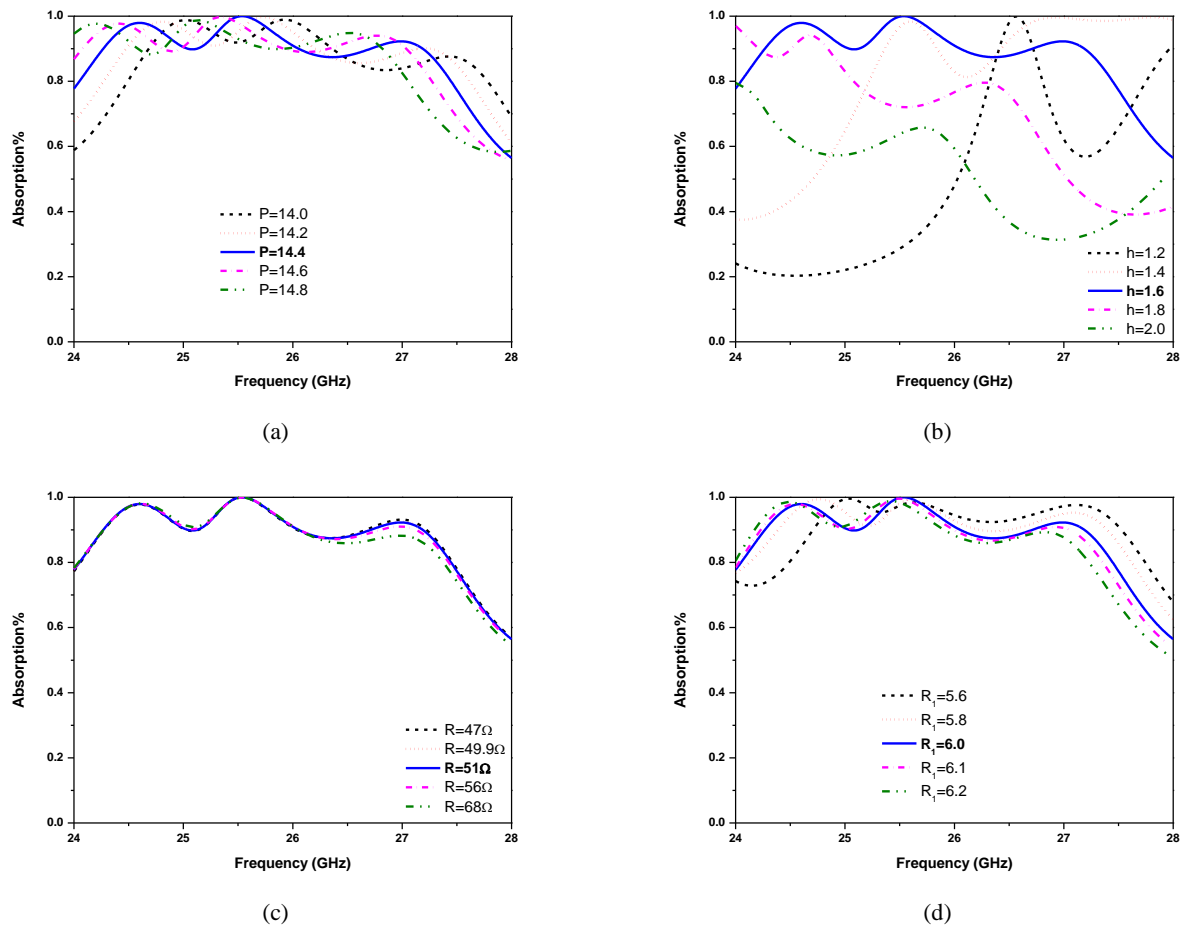


Figure 10. Absorption changes of the designed metamaterial absorber for various parameters: (a) P=14.0mm-14.8mm, (b) h=1.2mm-2.0mm, and (c) R=47 Ω , 49.9 Ω , 51 Ω , 56 Ω , and 68 Ω the resistor values, and (d) R_1 =5.6mm-6.2mm

Analysis of Performance of the Designed MMA

The performance of suggested MMA is compared with similar studies regarding 5G high-frequency bands (Table 3). To the best of knowledge in the literature, it is seen that there are few publications in the band ranges accepted by the FCC and the European parliamentary research service. The proposed MA structure stands out as an absorber in the band range accepted by the FCC and European parliamentary research service compared to presented publications. In addition, high wideband absorbency, thinner- simplistic designation, polarization-insensitive are listed as advantages. These important features are due to the combinations of electrical thickness, dielectric substrate, copper ground plane, resonance by lumped resistors, and EM interaction between incident wave and absorber. In addition, experimental analysis can be performed after the prospective generation of the proposed MMA.

Table 3. Performance comparison of the designed MMA with 5G related studies

References	Thickness (mm)	Freq. Band (GHz)	Polarization Sensitiveness	LR	Absorption BWs	Incident Angle Dependency	Absorption
(Li et al., 2019)	0.25 ($0.56\lambda_0$)	27.5-28.35	insensitive	No	3.56GHz 1.73 GHz (Double Resonance)	45°	-42.34 dB -33.43 dB
(Amiri et al., 2020)	1.0 (N/A)	15-60	sensitive	No	31.4 GHz	20°	Above 90%
(Akarsu et al., 2022)	0.787 (N/A)	27.67-43.87	N/A	No	16.2 GHz	20°	Above 95%
(Ruan et al., 2023)	2.2 (N/A)	11.42-42.8	insensitive	No	31.6 GHz	45°	-29.7 dB -32.0 dB
(Xiaoyong et al., 2020)	1.35 (N/A)	23-47	insensitive	Resistor	24 GHz	N/A 40°	-47 dB
Proposed Study	1.6mm ($0.129\lambda_0$)	24.20-27.30	insensitive	Resistor	3.10 GHz	with narrow bandwidths for TE Mode	Above 87.6%

CONCLUSION

In this study, we designed and numerically analyzed a polarization-insensitive MMA using lumped resistors with relatively high efficiency operating in one of the high frequency 5G ranges defined by the FCC and EPRS. The designed MMA achieved an absorption of over 87.6% in the 24.20-27.30 GHz frequency range, with maximum absorption of 97.90%, 100% and 92.43% at the three resonant frequencies of 24.60GHz, 25.53GHz, and 27.00GHz, respectively. It was observed that the designed MMA was not independent of oblique incidence angle except normal incidence. In addition, the resonance frequencies shifted towards higher and/or lower frequencies for TE and TM modes based on oblique incidence angle. It was confirmed that the physical absorption mechanism is due to electric and magnetic resonances, comparing EM constitutive parameters and the electric field & surface current distributions. This simulated MMA can be a good candidate for electromagnetic interference (EMI) shielding of 5G signals.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

Seher Şeyma Arslan Madak ve Ahmet Teber are proposed the idea, performed the simulation, analysis/computation absorption. The manuscript is written by Seher Şeyma Arslan Madak with the help

of Ahmet Teber. In addition, Ahmet Teber and Ramazan Topkaya contributed to this study with fruitful discussions and reviewed the manuscript.

REFERENCES

- Anonymous. (2018). Federal Communications Commission (FCC), FCC Establishes Procedures for First 5G Spectrum Auctions. URL: <https://www.fcc.gov/document/fcc-establishes-procedures-first-5g-spectrum-auctions-0> (Accessed date: May 20, 2023).
- Anonymous. (2023). European Parliamentary Research Service (EPRS), 5G Frequencies. URL: <https://map.sciencemediahub.eu/5g#m=4/912.84457/845.58674,p=14> (Accessed date: May 20, 2023).
- Akarsu, G., Nakmouche, M.F., Fawzy, D.E. & Allam, A.M.M.A. (2022). A Novel Ultra-Wideband Metamaterial-Based Perfect Absorber for 5G Millimeter-Wave Applications. In: 9th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE), IEEE (129-132). Alanya, Turkey. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9772547>
- Alsharari, M., Han, B.B., Patel, S.K., Surve, J., Aliqab, K. & Armghan, A. (2023). A Highly Efficient Infinity-Shaped Large Angular-and Polarization-Independent Metamaterial Absorber. *Symmetry*, 15(2), p.352.
- Amiri, M., Tofigh, F., Shariati, N., Lipman, J. & Abolhasan, M. (2020). Ultra wideband dual polarization metamaterial absorber for 5G frequency spectrum. In: 14th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP), IEEE (1-5). Copenhagen, Denmark. <https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/9127589/proceeding>
- Banadaki, M.D., Heidari, A.A. & Nakhkash, M. (2017). A metamaterial absorber with a new compact unit cell. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 17(2), 205-208.
- Bhattacharyya, S. and Vaibhav Srivastava, K. (2014). Triple band polarization-independent ultra-thin metamaterial absorber using electric field-driven LC resonator. *Journal of Applied Physics*, 115(6), 064508.
- Bilal, R.M.H., Baqir, M.A., Choudhury, P.K., Ali, M.M., Rahim, A.A. & Kamal, W. (2020). Polarization-insensitive multi-band metamaterial absorber operating in the 5G spectrum. *Optik*, 216, 164958.
- Chao, C.T.C., Kooh, M.R.R., Lim, C.M., Thotagamuge, R., Mahadi, A.H. & Chau, Y.F.C. (2023). Visible-range multiple-channel metal-shell rod-shaped narrowband plasmonic metamaterial absorber for refractive index and temperature sensing. *Micromachines*, 14(2), 340.
- Chen, J., Huang, X., Zerihun, G., Hu, Z., Wang, S., Wang, G., Hu, X. & Liu, M. (2015). Polarization-independent, thin, broadband metamaterial absorber using double-circle rings loaded with lumped resistances. *Journal of Electronic Materials*, 44, 4269-4274.
- Chen, X., Chen, X., Wu, Z., Zhang, Z., Wang, Z., Heng, L., Wang, S., Zou, Y. & Tang, Z. (2018). An ultra-broadband and lightweight fishnet-like absorber in microwave region. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(28), 285002.
- Didari-Bader, A. & Saghaei, H. (2023). Penrose tiling-inspired graphene-covered multiband terahertz metamaterial absorbers. *Optics Express*, 31(8), 12653-12668.
- Guo, T., Li, F. & Roussey, M. (2023). Dielectric Cavity-Insulator-Metal (DCIM) Metamaterial Absorber in Visible Range. *Nanomaterials*, 13(8), 1401.
- Jang, T., Youn, H., Shin, Y.J. & Guo, L.J. (2014). Transparent and flexible polarization-independent microwave broadband absorber. *Acs Photonics*, 1(3), 279-284.

- Kairm, H., Delfin, D., Shuvo, M.A.I., Chavez, L.A., Garcia, C.R., Barton, J.H., Gaytan, S.M., Cadena, M.A., Rumpf, R.C., Wicker, R.B. & Lin, Y. (2014). Concept and model of a metamaterial-based passive wireless temperature sensor for harsh environment applications. *IEEE Sensors Journal*, 15(3), 1445-1452.
- Lee, N., Kim, T., Lim, J.S., Chang, I. & Cho, H.H. (2019). Metamaterial-selective emitter for maximizing infrared camouflage performance with energy dissipation. *ACS applied materials & interfaces*, 11(23), 21250-21257.
- Li, Y., Ren, P. & Xiang, Z. (2019). A dual-passband frequency selective surface for 5G communication. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 18(12), 2597-2601.
- Li, J., Zhao, C., Liu, B., You, C., Chu, F., Tian, N., Chen, Y., Li, S., An, B., Cui, A. & Zhang, X. (2019). Metamaterial grating-integrated graphene photodetector with broadband high responsivity. *Applied Surface Science*, 473, 633-640.
- Ma, S., Zhang, P., Mi, X. & Zhao, H. (2023). Highly sensitive terahertz sensor based on graphene metamaterial absorber. *Optics Communications*, 528, 129021.
- Naqvi, S.A., Baqir, M.A., Gourley, G., Iftikhar, A., Saeed Khan, M. and Anagnostou, D.E. (2022). A Novel Meander Line Metamaterial Absorber Operating at 24 GHz and 28 GHz for the 5G Applications. *Sensors*, 22(10), 3764.
- Nguyen, T.T. and Lim, S. (2018). Angle-and polarization-insensitive broadband metamaterial absorber using resistive fan-shaped resonators. *Applied Physics Letters*, 112(2), 021605.
- Ruan, J.F., Meng, Z.F., Zou, R.Z., Pan, S.M. & Ji, S.W. (2023). Ultra-wideband metamaterial absorber based on frequency selective resistive film for 5G spectrum. *Microwave and Optical Technology Letters*, 65(1), 20-27.
- Shi, Y., Li, Y.C., Hao, T., Li, L. & Liang, C.H. (2017). A design of ultra-broadband metamaterial absorber. *Waves in random and complex media*, 27(2), 381-391.
- Sleiman D. (2021). RF and 5G new radio: top 5 questions answered. Access address: <https://www.exfo.com/es/recursos/blog/rf-5g-new-radio-top-5-questions/> (Access date: 05.20.2023).
- So, S., Yang, Y., Lee, T. & Rho, J. (2021). On-demand design of spectrally sensitive multiband absorbers using an artificial neural network. *Photonics Research*, 9(4), B153-B158.
- Sy Tuan, T. and Thi Quynh Hoa, N. (2019). Defect induced co-polarization broadband metamaterial absorber. *AIP Advances*, 9(5), 055321.
- Wang, Y., Sun, T., Paudel, T., Zhang, Y., Ren, Z. & Kempa, K. (2012). Metamaterial-plasmonic absorber structure for high efficiency amorphous silicon solar cells. *Nano letters*, 12(1), 440-445.
- Wang, X., Sang, T., Li, G., Mi, Q., Pei, Y. & Wang, Y. (2021). Ultrabroadband and ultrathin absorber based on an encapsulated T-shaped metasurface. *Optics Express*, 29(20), 31311-31323.
- Wen, D.E., Yang, H., Ye, Q., Li, M., Guo, L. & Zhang, J. (2013). Broadband metamaterial absorber based on a multi-layer structure. *Physica Scripta*, 88(1), 015402.
- Wu, L., Li, Z., Wang, W., Zhao, L. & Ruan, H. (2022). Ultra-Broadband Wide-Angle Polarization-Independent Enhanced Absorber with Ultraviolet to Far-Infrared Absorption Performance. *physica status solidi (b)*, 259(10), 2200158.
- Xiaoyong, L.E.I., Shuyun, H.U.O., Mengjun, W.A.N.G., Yan, L.I. & Erping, L.I. (2020). A compact ultra-wideband polarization-insensitive metamaterial absorber at 5G millimeter wave band. In: IEEE MTT-S International Conference on Numerical Electromagnetic and Multiphysics Modeling and Optimization (NEMO), IEEE (1-4). Hangzhou, China. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9343462>

To Cite: Temirci, C., Ali Hussein, Q., Özmenteş, R. & Yaman, A. (2024). The effects of surface oxidation and H-Termination processes applied to Si using electrolytic Hydrogen Peroxide solution to the produced Cu/p-Si Schottky contact parameters. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1): 182-198.

The Effects of Surface Oxidation and H-Termination Processes Applied to Si Using Electrolytic Hydrogen Peroxide Solution to The Produced Cu/p-Si Schottky Contact Parameters

Cabir TEMİRCİ^{1*}, Qudama ALİ HUSSEİN², Reşit ÖZMENTEŞ², Abuzer YAMAN³

Highlights:

- Electrolytic hydrogen peroxide (H₂O₂) solution was applied to the p-Si crystal surface for oxidation and H-termination. As far as we know, the use of electrolytic hydrogen peroxide solution for p-Si crystal surface treatment has not been previously available in the literature.
- Rectification ratios and barrier heights of the Cu/p-Si diodes (MIS and SP) were determined to decrease with surface oxidation and surface passivation.
- It has been determined that the H-Termination process is very effective in the passivation of the surface states, similarly, the surface oxidation process is also effective.

ABSTRACT:

By using electrolytic hydrogen peroxide (H₂O₂) solution, oxidation and H-termination processes were applied to the p-Si crystal surface, which will be used for Cu/p-Si Schottky contact production, in a selective and controlled manner. Before the oxidation and H-termination processes, the p-Si(100) wafer used in this study was subjected to conventional chemical cleaning, and ohmic contact was made using pure aluminum (99.99%) metal on its back surface. The p-Si/Al with ohmic back contact was divided into three parts. A rectifying contact was immediately made to the front surface of one of them by using pure copper (99.98%) metal and called the REF (Reference) sample. The front surface of one of the remaining two p-Si/Al parts was oxidized, and the front surface of the other was H-Terminated. Rectifier contacts were made for both using pure copper (99.98%) metal and were named MIS (metal-insulator-semiconductor) and SP (surface passivated), respectively. Current-voltage (I-V) measurements of Schottky diodes of REF, MIS, and SP samples were performed at room temperature and in the dark. From the obtained data, the ideality factor (n), barrier height (Φ_{bo}), and series resistance (R_s) values of the samples were determined. As a result of the investigations, it was observed that the surface oxidation and H-Termination processes caused a decrease in the rectification factor and Φ_{bo} values of MIS and SP samples. These interesting situations were interpreted by the double-layer theory, which Bardeen predicted could exist on the surface of a semiconductor crystal and contribute to its work function.

Keywords:

- H-termination
- Hydrogen Peroxide
- Schottky Contact
- Surface improvement
- Surface passivation

¹ Cabir Temirci ([Orcid ID: 0000-0001-6846-052X](https://orcid.org/0000-0001-6846-052X)), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Science, Department of Physics, Van, Türkiye

² Qudama Ali Hussein ([Orcid ID: 0000-0002-0880-1609](https://orcid.org/0000-0002-0880-1609)), Reşit Özmenteş ([Orcid ID: 0000-0002-5893-0660](https://orcid.org/0000-0002-5893-0660)), Van Yüzüncü Yıl University, Institute of Science and Technology, Van, Türkiye

³ Abuzer Yaman ([Orcid ID:0000-0003-0689-8942](https://orcid.org/0000-0003-0689-8942)), Van Yüzüncü Yıl University, Van Vocational School, Van, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Cabir Temirci, e-mail: cabirtemirci@gmail.com

INTRODUCTION

The fact that contacts between metal and semiconductor materials can show rectifying properties goes back to 1874 (Braun, 1874). Braun, in a series of experiments he conducted in 1874, determined that the electrical current passing through metal sulfides was antisymmetric, depending on the direction. That the flow of the current in one direction is greater or smaller (unequal) than in the other direction means that different resistances appear in different directions. In particular, if the current flowing in one direction is very large compared to the current in the opposite direction, these contacts can be called rectifier contacts. Schottky et al. explained for the first time that metal-semiconductor (MS) contacts exhibit rectifying properties (Schottky et al., 1931). Schottky and Mott, independently of each other, pointed out that the rectifying property of any contact can be explained by the passing of electrons over a potential barrier at the contact (Schottky, 1938; Mott, 1938). Similar ideas on this subject were also developed by Davydov (Davydov, 1939; Davydov, 1941). An important contribution regarding the passing of electrons over the barrier in metal-semiconductor rectifier contacts came from Bethe. Bethe suggested that the Thermionic Emission Theory could be applied to Schottky contacts (Bethe, 1942). Accordingly, the passing of electrons over the barrier at the contact is determined by the emission process instead of drift and diffusion. However, before the passing of electrons over the barrier to the metal occurs, the electrons are transferred from the inside of the semiconductor to the interface. The movement of electrons within the electric field of the barrier is based on diffusion and drift mechanisms (Rhoderick, 1972; Rhoderick and Williams, 1988).

There are two main theories for the barrier formation of Schottky diodes. These are the Schottky-Mott theory and another is the Bardeen Model. If the metal and semiconductor are electrically neutral and there are no surface states at the interface, then the Fermi level is independent of the influence of the interfacial states, and then barrier formation at the contact can be interpreted based on the Schottky-Mott theory. Otherwise, if there are interface states, the electrical charges arising from the interface states would also be effective on the barrier layer, and in this case, it would be necessary to take into account the surface states in the explanation of the barrier formation mechanism (Rhoderick, 1972; Rhoderick and Williams, 1988). In this context, barrier formation for some structures such as Sn/p-Si (Temirci et al., 2001; Temirci et al., 2011), Au/n-GaAs (Biber et al., 2002), Au/n-Si (Ayyıldız et al., 2001, and Co/n-Si (Koçyiğit et al., 2021) can be explained based on the Schottky-Mott theory, whereas in some Schottky contacts such as Co/p-Si (Koçyiğit et al., 2021), Pt(II) complex/p-Si (Imer et al., 2014), Al/n-Si (Türüt and Sağlam, 1992; Daş et al., 2021), and Zn/n-Si (Ateş et al., 2011) it would be more appropriate to explain the barrier formation with the Bardeen model instead of Schottky-Mott theory. Of course, the most important thing in the above statements is the structure of the contact interface and the situations at the interface. Because interface states have effects on Schottky diode parameters. In this context, semiconductor surface cleaning, improvement or passivation studies are important, so it attracts the attention of researchers related to the subject (Temirci et al., 2001; Kim et al., 2005; Gu et al., 2007; Schifano et al., 2007; Mohanty et al., 2021). For this, dilute aqueous solutions of various chemicals are used. Hydrogen peroxide was tested on the ZnO film to be used for the Schottky diode and it was emphasized that it had effects on the electrical, optical and structural properties of the film (Kim et al., 2005; Gu et al., 2007; Schifano et al., 2007; Mohanty et al., 2021). From the $I - V$ and $C - V$ measurements, Hydrogen Peroxide surface treatment applied to Zn-terminated ZnO (0001) surfaces on Pt/ZnO contacts, contributes significantly to Schottky contact formation was evaluated. In addition, it has been stated that hydrogen peroxide treatment is very effective in reducing deep-level defects (Kim et al., 2005). Conversely, in another

experimental study it has been experimentally evaluated that in Au/n-ZnO contacts, H₂O₂ pre-treatment does not affect the deep levels, but it causes a decrease in OH pollution on the surface and the formation of vacancy-type defects; thus contributed to the formation of rectifier contacts by reducing the conductivity on the surface (Gu et al., 2007). It has been experimentally noted that hydrogen peroxide surface treatment on Pd/n-ZnO contacts is highly effective on the electrical current rectification ratio. In this context, in the evaluation made using $I - V$, $C - V$, and $C - f$ measurements; it was also evaluated that the 1.0-1.2 eV Φ_{b0} value obtained was reasonable and in agreement with the Schottky-Mott model (Schifano et al, 2007). Further, it is demonstrated by XRD, SEM, and PL measurements the H₂O₂ treatment has improved the surface morphology, crystal structure, and optical properties of the ZnO thin film (Mohanty et al, 2021).

The present study aims to use electrolytic H₂O₂ solution both for surface oxidation and surface improvement by H-termination of Si wafer and is to investigate the effects of the processes on the electrical parameters of the Cu/p-Si Schottky contacts.

MATERIALS AND METHODS

In this study, the p-Si (100) wafer with a resistivity of 5-10 Ω -cm was used. The wafer was first subjected to the conventional chemical cleaning procedure. That is ultrasonic washing for 10 minutes each in acetone and methanol, respectively. Washing in deionized water thoroughly between two treatments. Then, wash with RCA1 (H₂O, H₂O₂, NH₃; 6:1:1) at 60 °C. Washing for 30 sec. with dilute HF (H₂O, HF; 10:1). Washing for 10 min. in RCA2 (H₂O, H₂O₂, HCl; 6:1:1) at 60 °C. Washing in deionized water thoroughly. Washing for 30 sec. with diluted HF (H₂O, HF; 10:1). Again washing in deionized flowing water thoroughly for about 10 minutes and finally drying with Nitrogen (N₂) gas. The deionized water used in the experiment is at 18.2 M Ω -cm resistivity standard. After the conventional chemical cleaning process, 99.999% pure aluminum was evaporated on the back (matt) surface of the p-Si wafer at 10⁻⁵ Torr pressure using a vacuum coating unit. Immediately after, it was annealed in a nitrogen gas atmosphere for 3 minutes in a quartz tube furnace preheated to 580 °C and so, ohmic contact was made. The p-Si wafer with ohmic back contact was divided into three parts. One of them was named REF and is to be considered as a reference sample. The second was named MIS (metal-insulator-semiconductor) and is to be produced and evaluated as an interfacial layered sample. The third was named SP (surface passivated) and is to be evaluated by applying surface improvement to this sample.

To remove possible particles and dust from the REF sample surface due to the cutting process, it was washed with deionized water and dried. A 99.98% pure copper (Cu) metal was evaporated to the front surface of it. So, rectifying contact was made to the front surface of the REF sample. For the MIS structure, the p-Si/Cu sample with ohmic back contact was first thoroughly washed with deionized water. Next, a 10% hydrogen peroxide (H₂O₂) solution was prepared. The sample was connected to the positive pole of the constant DC voltage of 3 volts and only the front surface was immersed in the solution. The process was carried out until the current flowing through the circuit reached a certain minimum value (0.001 A/cm²), and then it was removed, washed with deionized water, and only the front surface was etched by a dilute hydrofluoric acid (HF) solution of 10% (H₂O, HF; 10:1) for 30 s.

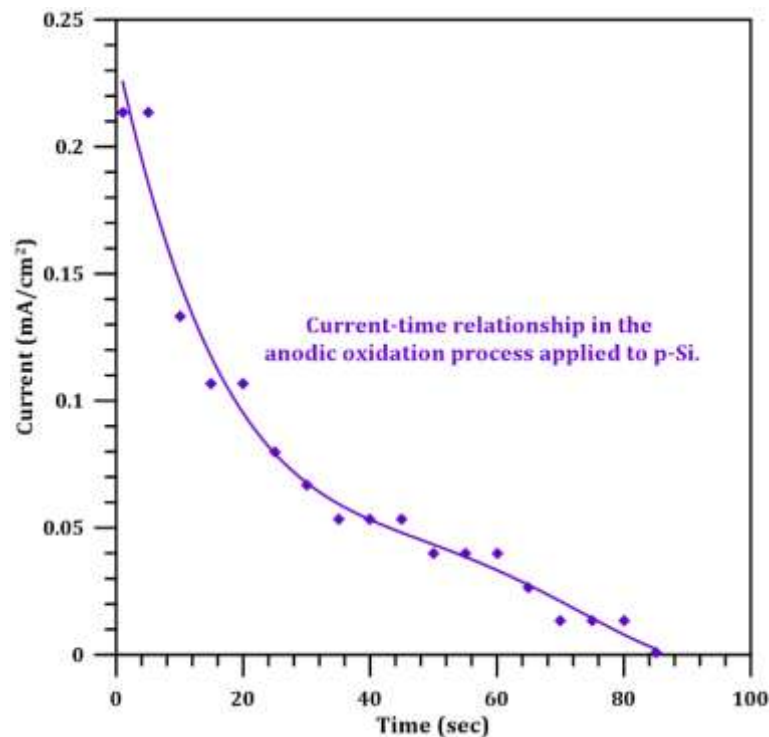


Figure 1. The current-time relationship during the surface oxidation of the $p - Si$ used for MIS sample fabrication

It was then washed again with deionized water. Thus, a transaction cycle is completed. This process cycle was repeated three times. Finally, after the sample was treated with H_2O_2 , without etching with HF, a 99.98% high purity copper metal was evaporated to its front surface by taking it to the vacuum coating unit. The graph in Figure 1 shows the electric current passing through the circuit depending on the time in the oxidation process of the surface of the MIS sample. As can be understood from the graph in Fig. 1, the electric current passing through the circuit is initially maximum, but gradually decreases to a minimum level. This is due to the accumulation of negative ions on the surface of the sample held at the positive pole, which shows an increased resistance against the electric current passing through the circuit with time. Surface treatment of SP (surface passivated) sample with electrolytic H_2O_2 solution is the same as that of MIS sample, the only difference is to change the polarity of the DC supply. That is, the SP sample was connected to the negative pole of the DC supply, thus allowing H-Termination to occur on its surface. After surface improvement processes with electrolytic H_2O_2 solution, a rectifier contact was made in the vacuum coating unit using pure copper metal. The changing of the current flowing through the circuit depending on the time during the surface improvement process applied to p-Si with the electrolytic solution in the production of the SP sample is seen in Figure 2. As can be seen from fig. 2, the electric current decreases over time and reaches a certain minimum value ($0.082 A/cm^2$). The reason for the decrease in this electric current over time is the accumulation of positive ions on the surface of p-Si, which is connected to the negative pole, and therefore it shows increasing resistance to current flow. When the resistance reaches a maximum value, the current decreases to its minimum value. Keithley 6487 Picoammeter/Voltage source was used for forward and reverse current-voltage (I-V) measurements of the samples, and all the measurements were performed at room temperature and in the dark.

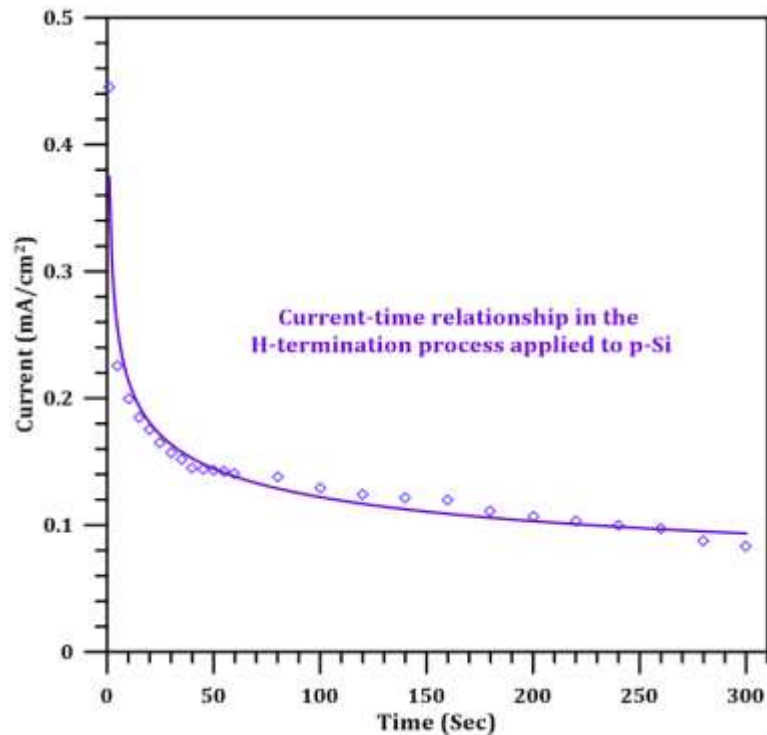


Figure 2. The current-time relationship during the surface improvement of the $p - Si$ used for SP sample fabrication

RESULTS AND DISCUSSION

Reverse and forward bias current-voltage ($I - V$) measurements of the $Cu/p - Si/Al$ Schottky contacts, belonging to REF, MIS, and SP samples were carried out. From the measurement data, $I - V$ graphs were drawn and the characteristic parameters of the diodes such as n , Φ_{bo} , and R_s were calculated. According to Schottky-Mott theory, the work function of the metal is important in the formation of rectifier contact between the metal and the semiconductor. According to Bardeen, the surface states of the semiconductor should be considered rather than the work function of the metal (Bardeen, 1947; Rhoderick and Williams, 1988). Literature information on the work functions of silicon and copper used in $Cu/p-Si$ Schottky contact fabrication is available so, it can be made a better assessment. (Michaelson, 1977; Rhoderick and Williams, 1988).

Thermionic emission (TE) is known as the release of electrons from a hot surface. Bethe demonstrated that the thermionic emission theory can be applied to metal-semiconductor rectifier contacts (Bethe, 1942). TE theory is the primary mechanism for the forward current of Schottky barrier diodes. Based on the thermionic emission theory, the current equation for a Schottky diode can be written as (Rhoderick and Williams, 1988):

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right\} \quad (1)$$

For the case of $qV \gg 3kT$, Eq. 1 can be rewritten in the following form:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \right] \quad (2)$$

where

$$I_0 = AR^*T^2 \exp\left(\frac{q\Phi_{bo}}{kT}\right) \quad (3)$$

is the saturation current. Φ_{b0} is the barrier height at zero bias, R^* is the effective Richardson constant, equals $32 \text{ Acm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ for p-type Si, q is the electron charge, V is the applied voltage, A is the diode area, k is the Boltzmann's constant, T is the ambient temperature (K), n is the ideality factor, and it is determined from the slope of the linear region of the forward bias $\ln I - V$ graph, through the relation derived from Equation 2:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (4)$$

For an ideal diode, n should be equal to 1, or at least very close to 1. However, in applications, the n value is often obtained as greater than 1. This can be attributed to the presence of interfacial states, an interfacial layer, or recombinations at the depletion region. Φ_{b0} can be obtained from the following equation derived from equation 3:

$$\Phi_{b0} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AR^*T^2}{I_0} \right) \quad (5)$$

Figures 3, 4, and 5 show the reverse and forward bias $I - V$ graphs of the REF, MIS, and SP samples, respectively. It is seen from the three graphs that the electric currents are antisymmetric, so all three samples exhibit rectifying properties, too. The rectification factors for the diodes of REF, MIS, and SP samples are $2.4 \times 10^3 \pm 0.7$, $3.7 \times 10^2 \pm 0.7$ and $4.0 \times 10^1 \pm 0.7$, respectively. When the rectification factors of the Schottky diodes of REF, MIS, and SP samples are examined, it is understood that the largest value of the rectification factor belongs to the REF sample and the smallest value of the rectification factor belongs to the SP sample. Surface oxidation and passivation treatments applied to the diodes of MIS and SP samples caused the rectification factors to decrease.

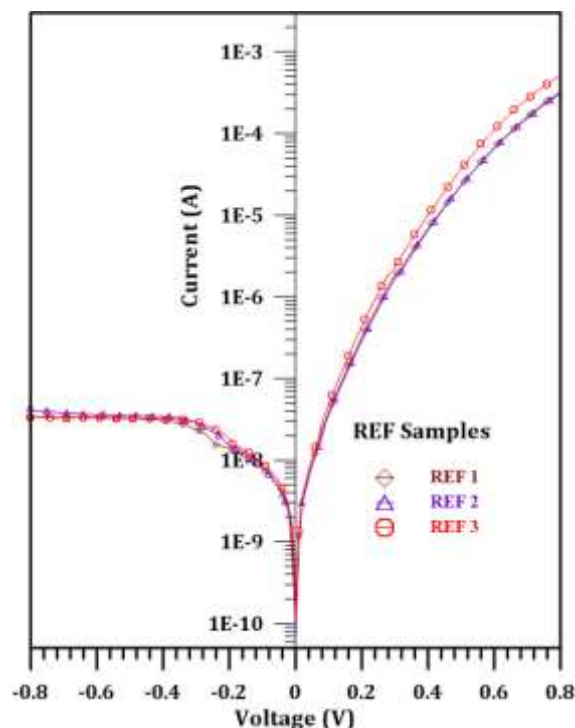


Figure 3. Forward and reverse bias current-voltage ($I - V$) graph of the Cu/p-Si/Al Schottky contacts of REF sample

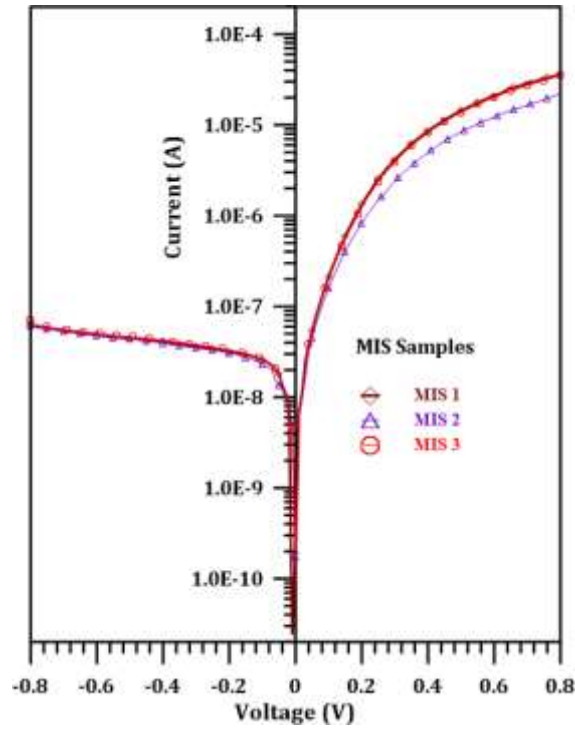


Figure 4. Forward and reverse bias current-voltage ($I - V$) graph of the $Cu/p - Si/Al$ Schottky contacts of MIS sample

Using equation 4, n values of the Schottky contacts of REF, MIS, and SP samples were obtained and their mean values were calculated to be $n = 1.68 \pm 0.02$, $n = 1.98 \pm 0.04$, $n = 1.50 \pm 0.01$, respectively. Using equation 5, Φ_{bo} values of the Schottky contacts of the REF, MIS, and SP samples were obtained, and their mean values were calculated to be $\Phi_{bo} = 0.764 \pm 0.002$ eV, $\Phi_{bo} = 0.715 \pm 0.001$ eV, and $\Phi_{bo} = 0.518 \pm 0.001$ eV, respectively.

We used the Cheungs' functions to check the n and Φ_{bo} values obtained from the $I - V$ data and to determine the R_s values (Cheung and Cheung, 1986). According to the Cheungs' a part of the voltage applied to the device drops through the R_s and equation 2 can be rewritten as follows:

$$I = AR^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{bo}}{kT}\right) \exp\left[\frac{q(V-IR_s)}{nkT}\right] \quad (6)$$

where the term IR_s is the voltage drop across the R_s of the device. If Eq.6 is solved for V , the following expression can be obtained:

$$V = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I}{AR^*T^2}\right) + n\Phi_{bo} + IR_s \quad (7)$$

Using Equation 7, the Cheungs' functions can be derived as follows:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \quad (8)$$

$$H(I) = n\Phi_{bo} + IR_s \quad (9)$$

$$H(I) = V - n\left(\frac{kT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AR^*T^2}\right) \quad (10)$$

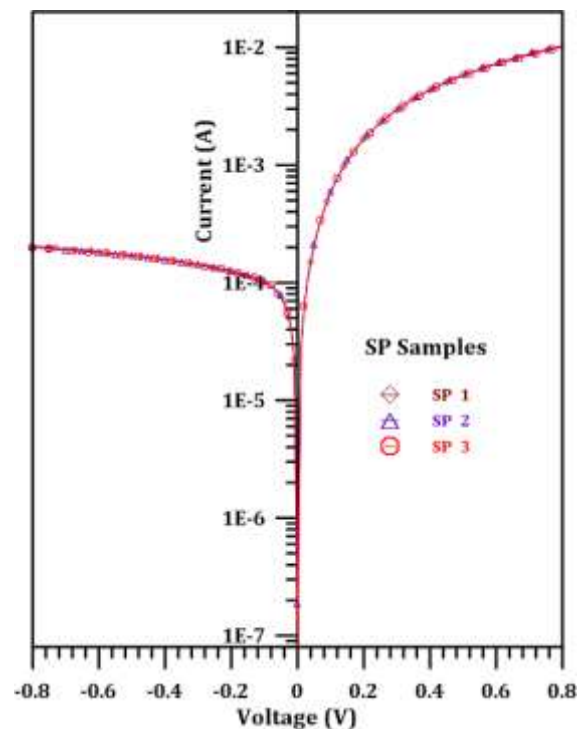


Figure 5. Forward and reverse bias current-voltage ($I - V$) graph of the $Cu/p - Si/Al$ Schottky contacts of SP sample

Equations 8 and 9 are known as Cheungs' functions. Notice that equations 8 and 9 are linear, and should give straight lines for the data of the downward-curvature region of the forward-bias $I - V$ characteristics. Therefore, the slope and y-axis intercept of a plot of $dV/d(\ln I)$ vs. I will give R_s and nkT/q , respectively. Since the kT/q value is known here, the n can be calculated. Similarly, the slope and y-axis intercept of a plot of $H(I)$ vs. I will give R_s and $n\Phi_{b0}$, respectively. Here, since the value of the n is known, the Φ_{b0} can be calculated. The $dV/d(\ln I) - I$ graphs obtained for REF, MIS, and SP diodes by using equation 8 with $I - V$ data are shown in Figures 6, 7, and 8, respectively. Although Eq.8 is in a linear equation form and should give a straight line when $dV/d(\ln I) - I$ graphs (Figures 6 and 7) belonging to the REF and MIS samples are examined carefully, and it is seen that there are deviations from the straight line. This situation may be attributed to the interface states. Using the $dV/d(\ln I) - I$ graphs with equation 8, mean values of the n for the REF, MIS, and SP samples were determined to be 2.89 ± 0.06 , 2.28 ± 0.08 , and 1.24 ± 0.02 , respectively. As can be understood from the values given above, the highest n value belongs to the REF sample, and the smallest value belongs to the SP sample. The R_s values of the REF, MIS, and SP samples were determined from the $dV/d(\ln I) - I$ graphs and their mean values were calculated to be $R_s = (35 \pm 5) \times 10^1 \Omega$, $R_s = (15 \pm 3) \times 10^3 \Omega$, and $R_s = 63 \pm 0.2 \Omega$, respectively. As can be understood from the R_s values given above, the MIS sample has the largest, and the SP sample has the smallest R_s values. The ratio between the largest value of the R_s of the MIS sample and the smallest value of the SP sample is 311.4.

Such a large difference between R_s values can be attributed to the effect of the interface oxide layer in the MIS sample and the effect of the improvement process applied to the SP sample. Figures 9, 10, and 11 show $H(I) - I$ plots for the diodes of the samples of the REF, MIS, and SP, respectively. Using the $H(I) - I$ plots with equation 9, mean Φ_{b0} values for REF, MIS, and SP samples were obtained as $0.705 \pm 0.002 eV$, $0.700 \pm 0.003 eV$, and $0.514 \pm 0.003 eV$. As can be seen, the REF sample has the highest Φ_{b0} value and the SP sample has the smallest Φ_{b0} value.

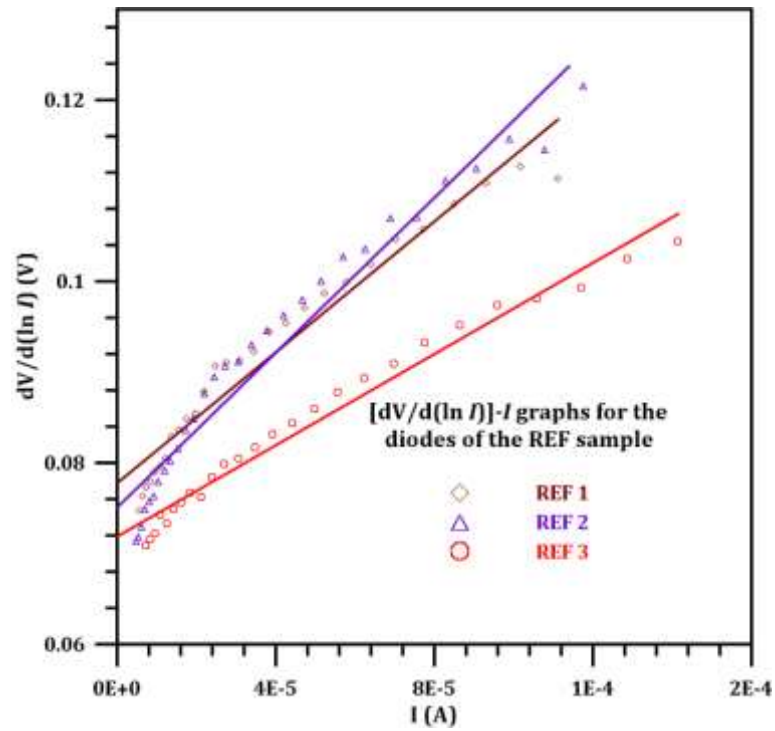


Figure 6. $dV/d(\ln I) - I$ graphs obtained for the diodes of the REF sample

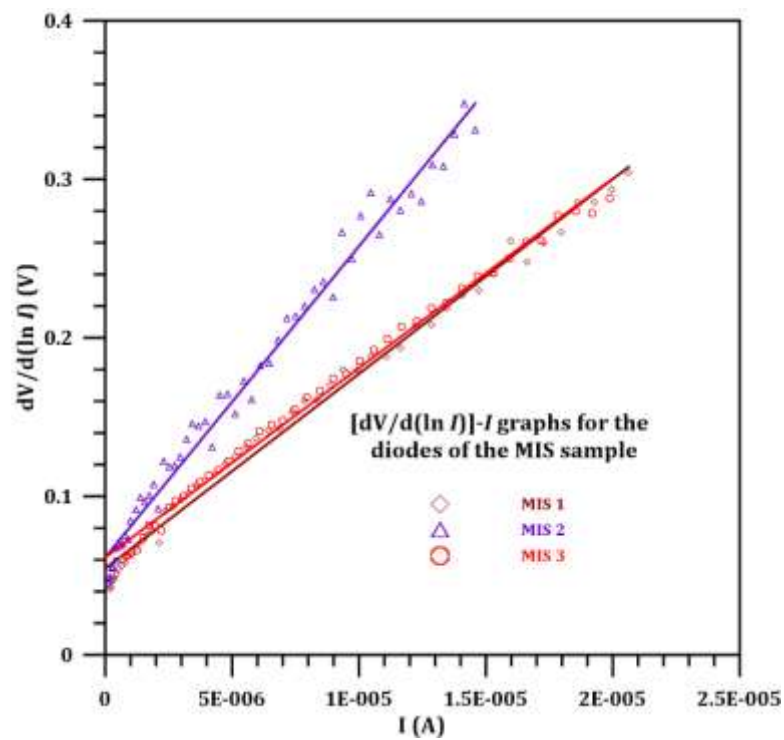


Figure 7. $dV/d(\ln I) - I$ graphs obtained for the diodes of the MIS sample

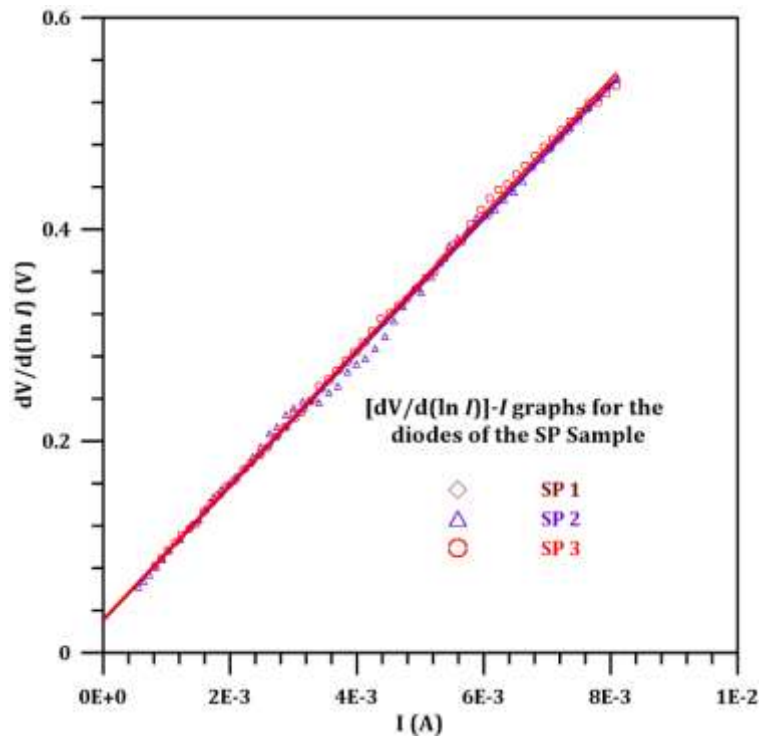


Figure 8. $dV/d(\ln I) - I$ graphs obtained for the diodes of the SP sample

The determined mean R_s values from the $H(I) - I$ graphs and Eq.9 for REF, MIS, and SP samples are $(38 \pm 6) \times 10^1 \Omega$, $(15 \pm 3) \times 10^3 \Omega$, and $63 \pm 0.3 \Omega$. As can be understood from the R_s values given in Table 1-3, the MIS sample has the largest R_s value of $20.4 \times 10^3 \Omega$ and the SP sample has the smallest R_s value of 63.0Ω . The ratio between the largest value of the R_s of the MIS sample and the smallest value of the SP sample is 323.8. Experimentally obtained characteristic parameters of the Schottky diodes of the REF, MIS, and SP samples can be seen in detail in Tables 1, 2, and 3, respectively.

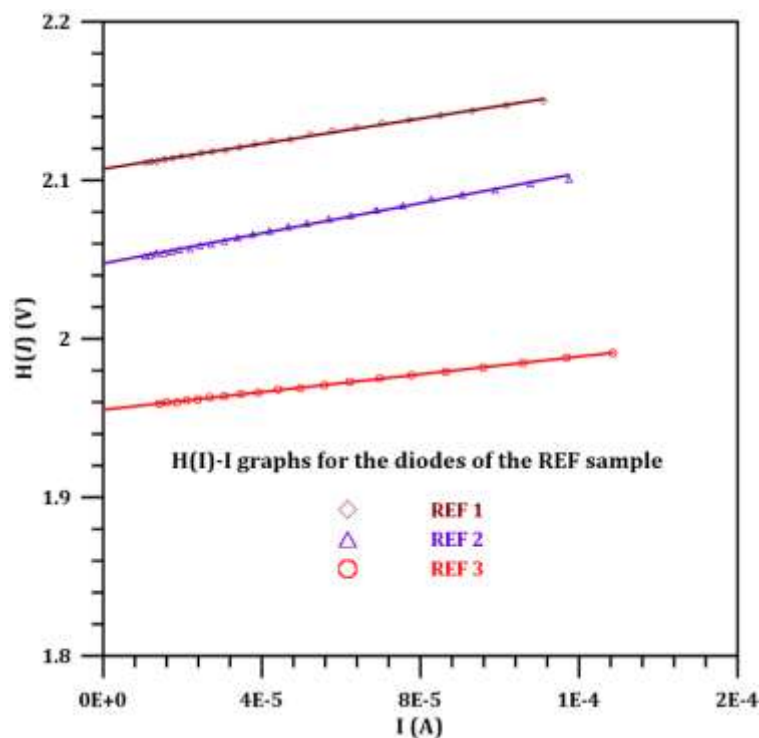


Figure 9. $H(I) - I$ graphs obtained for the diodes of the REF sample

When we examine the current-voltage graphs of the REF, MIS, and SP samples, the current values at -0.6 volt are 3.39×10^{-8} A, 4.93×10^{-8} A, and 1.80×10^{-4} A, respectively. The current values of REF, MIS, and SP samples at 0.6 volt are 8.11×10^{-5} A, 1.78×10^{-5} A, and 7.24×10^{-3} A, respectively. It is understood from the above data that the current value of the MIS sample at -0.6 volts is 1.45 times greater than that of the REF sample, and the current value at 0.6 volts is 4.56 times smaller than that of the REF sample. The fact that the current value of the MIS sample increases by 1.45 times in reverse bias and decreases by 4.56 times at the forward bias can be evaluated as a reflection of the effect of surface oxidation of the Si crystal in the electrolytic H_2O_2 solution. Moreover, the increase of the reverse bias current and decrease Φ_{b0} of the MIS sample can be attributed to the passivation effect of the surface states of the oxidation treatment applied to the Si surface. Furthermore, the fact that the same oxidation process causes very large R_s in the MIS sample, which negatively affects the forward bias current, can also be considered as the presence of the surface oxide layer. It is understood that the current value of the SP sample at -0.6 volts is 5310 times and at 0.6 volts is 89.27 times greater than that of the REF sample.

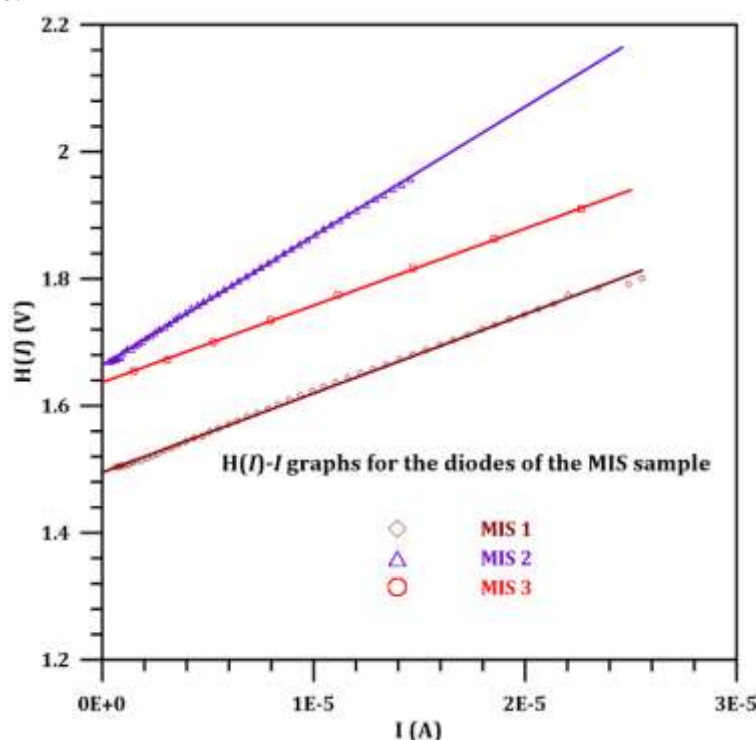


Figure 10. $H(I) - I$ graphs obtained for the diodes of the MIS sample

Table 1. Some experimental characteristic parameters of the diodes of the REF sample

Samples	n ($I - V$)	n (Cheung)	$\Phi_{b0}(eV)(I - V)$	$\Phi_{b0}(eV)$ (Cheung)	$R_s (\Omega) \times 10^1$ ($dV/d \ln I$)- I	$R_s (\Omega) \times 10^1$ ($H(I) - I$)
REF 1	1.69	3.00	0.765	0.702	36.1	39.7
REF 2	1.71	2.89	0.766	0.708	42.7	47.5
REF 3	1.63	2.78	0.761	0.706	25.1	26.8

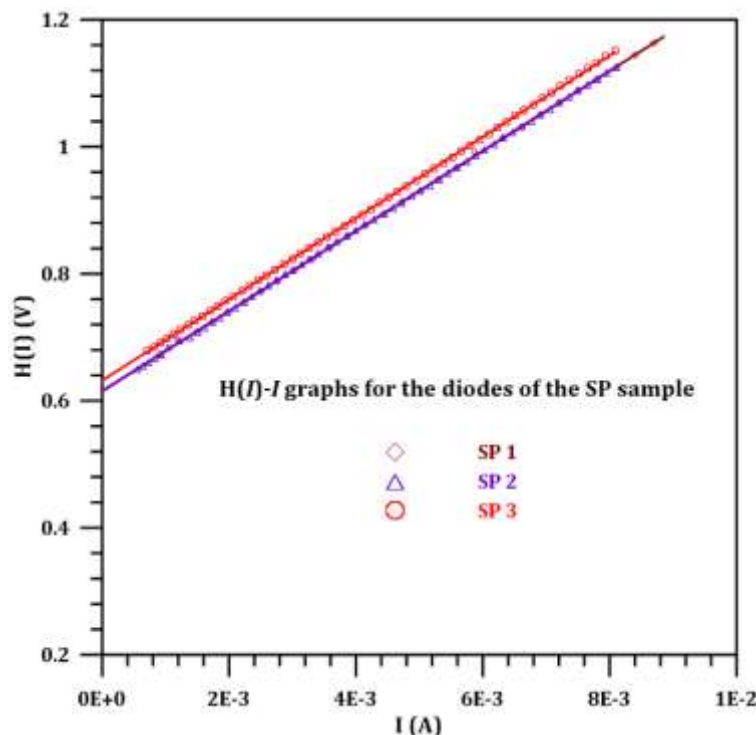


Figure 11. $H(I) - I$ graphs obtained for the diodes of the SP sample

Table 2. Some experimental characteristic parameters of the diodes of the MIS sample

Samples	n ($I - V$)	n (Cheung)	$\Phi_{bo}(eV)(I - V)$	$\Phi_{bo}(eV)$ (Cheung)	$R_s (\Omega) \times 10^3$ ($dV/dlnI$)- I	$R_s (\Omega) \times 10^3$ ($H(I)-I$)
MIS 1	1.92	2.13	0.714	0.702	12.3	12.5
MIS 2	2.06	2.36	0.718	0.705	19.6	20.4
MIS 3	1.96	2.36	0.714	0.694	12.0	12.1

Table 3. Some experimental characteristic parameters of the diodes of the SP sample

Samples	n ($I - V$)	n (Cheung)	$\Phi_{bo}(eV)(I - V)$	$\Phi_{bo}(eV)$ (Cheung)	$R_s (\Omega)$ ($dV/dlnI$)- I	$R_s (\Omega)$ ($H(I)-I$)
SP 1	1.51	1.20	0.517	0.518	63.3	63.0
SP 2	1.48	1.27	0.519	0.515	63.1	63.0
SP 3	1.50	1.24	0.517	0.509	63.8	63.9

That is, the current value of the SP sample increases in both reverse and forward bias conditions, however, the increase in current is much larger in the reverse bias condition than in the forward bias condition.

As can be seen in Figures 1 and 2, during the surface treatment process with electrolytic H_2O_2 solution, the process was operated until the electric current passing through the circuit was minimum depending on time. The surfaces of the p-Si wafers appear to be saturated in the oxidation and H-termination processes for MIS and SP samples, respectively. When Tables 1, 2, and 3 are examined, it is understood that the R_s values of the MIS sample have a tremendous size compared to that of the REF and SP samples. From Figure 4, the negative effect of this R_s on the current can easily be seen. It can be seen from Figures 3 and 5 that the reverse bias current and forward bias current increase in the SP sample compared to the reference sample. It can be considered that this situation is a result of the surface improvement treatment applied to the SP sample. Because, as can be seen from Tables 1-3, the R_s values of the SP sample are much smaller than the other two samples. Therefore, it can be

interpreted that the H-termination process applied to the SP sample is quite effective. When the Φ_{b0} values which are given in Tables 1, 2, and 3 are examined, it is understood that the Φ_{b0} values of the contacts of the REF sample have the highest value, and the Φ_{b0} values of the contacts of the MIS sample are in the second rank, and the Φ_{b0} values of the contacts of the SP sample are smaller than those of the other two samples. Bardeen stated that for semiconductors with sufficiently high surface-state densities, there may be a double layer on the free surface, one consisting of the charge of the surface states and the other of the oppositely charged space charges. He predicts that this double layer can generate a work function that is independent of the Fermi level inside and thus the number of impurities (Bardeen, 1947). The fact that the rectification factor and Φ_{b0} values are the largest in the REF sample and the smallest in the SP sample can be interpreted as experimental confirmation of Bardeen's double layer theory. That is, it seems that with the effect of the H-termination process applied to the surface of the SP sample, the charges in the surface states were passivated and thus weakened the work function resulting from the double layer. In the case where the interface states are largely governed by the semiconductor, the following equation can be written for the ideality factor (Card and Rhoderick, 1971; Singh, 1985):

$$n = 1 + \frac{\delta}{\varepsilon_i} \cdot \left(\frac{\varepsilon_s}{W} + qN_{ss} \right) \quad (11)$$

Where δ is the interfacial layer thickness and is determined by the equation $C_{it} = \varepsilon_i \varepsilon_o A / \delta$ from the upper limit of $C - V$ measurements performed at high-frequency (1 MHz) (Temirci et al., 2001; Biber et al., 2002). ε_i and ε_s are the permittivities of the interfacial layer and the Si semiconductor, respectively. $\varepsilon_i = 4\varepsilon_0$ is given for the interface oxide layer (Temirci et al., 2001; Biber et al., 2002) and $\varepsilon_s = 11.8\varepsilon_0$ (Rhoderick and Williams, 1988). Dielectric constant for the interface SiH_2 layer was obtained to be 9.21 using the ABINIT program. Using the capacitance (C_{it}) equation, the δ values for REF, MIS and SP are obtained as about 4 nm, 45 nm, and 50 nm, respectively. N_{ss} is the interface states density, q is the charge of an electron and W is the width of the space charge region and is expressed as:

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_s V_{d0}}{qN_A} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Where V_{d0} is the diffusion potential at 0 voltage, and it is determined from $C^{-2} - V$ characteristics, N_A is the acceptor concentration and is obtained using the values of $\mu_p = 450 \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$ (Neamen, 1992), $\rho = 7 \Omega \cdot \text{cm}$, $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ as $1.98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. If the W value in Equation 12 is substituted in Equation 11 and this equation is solved according to N_{ss} , the following equation can be derived.

$$N_{ss} = \frac{\varepsilon_i}{q\delta} (n(V) - 1) - \left(\frac{qN_A \varepsilon_s}{2V_{d0}} \right)^{1/2} \quad (13)$$

On the other hand, for p-type semiconductors, the energy of the interface states (E_{ss}) is given on the surface of the semiconductor relative to the upper level of the valence band as follows (Barret and Vapaille, 1976; Singh, 1985):

$$E_v - E_{ss} = q\Phi_{b0} - qV \quad (14)$$

Surface state density distribution curves of the REF, MIS, and SP samples obtained using equations 13 and 14 are given in Figures 12, 13, and 14, respectively. Forward bias $I - V$ characteristics of the SBDs were used in the calculation of the interface state densities. When Figures

12, 13, and 14 are examined, it is understood that the interfacial state densities of the diodes of the REF sample are larger than the others. It is seen that the diodes of the MIS sample have lower values than those of the REF sample. This indicates that controlled surface oxidation has an effect on the passivation of the interfacial states. It is seen that the interfacial state densities of the diodes of the SP sample are lower than those of the REF and the MIS sample. This shows us that the controlled H-termination process applied to the Si surface has a tremendous effect on the passivation of the interfacial state charges. It is determined from the obtained experimentally data that the values of the rectification factor, Φ_{b0} , and n are the highest in the REF sample and the lowest in the SP sample.

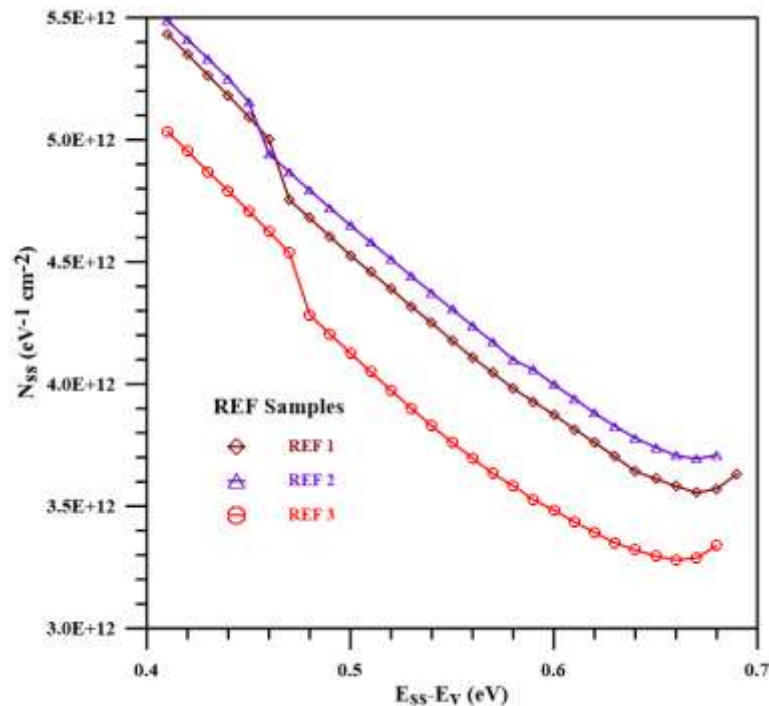


Figure 12. Interface state density distribution curves of the diodes of the REF sample

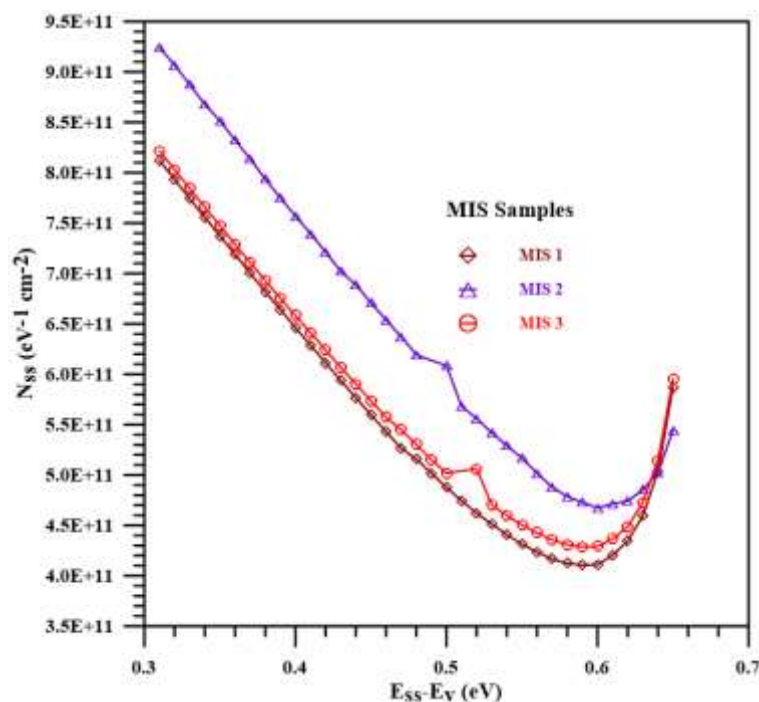


Figure 13. Interface state density distribution curves of the diodes of the MIS sample

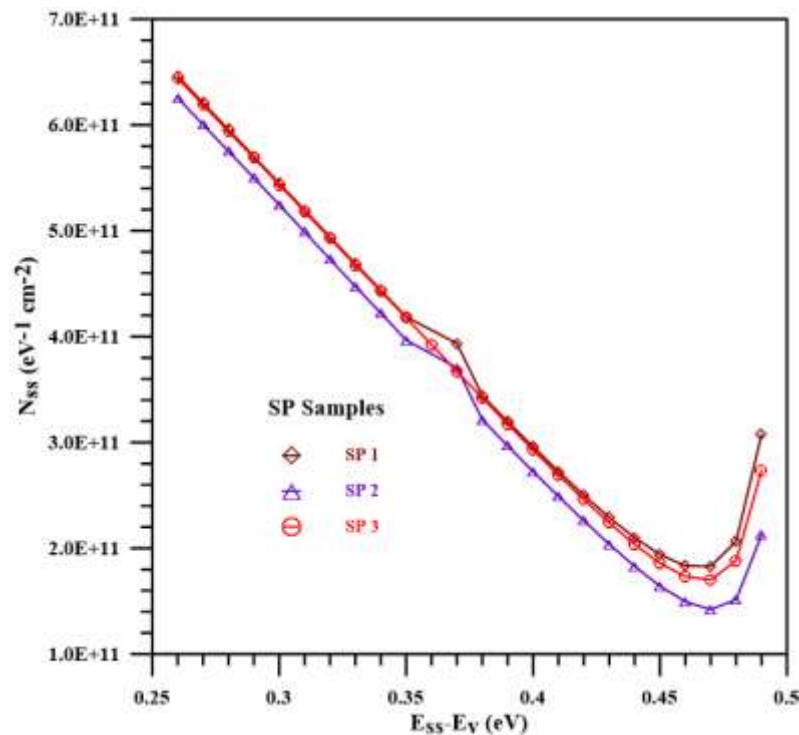


Figure 14. Interface state density distribution curves of the diodes of the SP sample

CONCLUSION

By using only H_2O_2 solution electrolytically, both oxidation and H-Termination processes were carried out on the Si surface in a controlled manner. Surface oxidized and surface H-Terminated p-Si crystals were used in the Cu/p-Si Schottky contact fabrication, and the effects of the surface treatments on the diode characteristic parameters were investigated. From the examination of the characteristic parameters of the MIS sample, it was determined that the surface oxidation of the Si crystal leads to the passivation of the surface states. In addition, it was determined from the examination of the characteristic parameters of the SP sample that the H-Termination process was quite effective in the passivation of the surface states of the Si crystal. It was observed that the surface oxidation and H-Termination processes applied to the Si crystal caused a decrease in the Φ_{b0} and rectification factors values of the MIS sample and especially the SP sample. We interpreted the reason for such a situation with Bardeen's "presence of a double layer on the semiconductor surface that can affect the work function". That is, by passivating the surface states present in the Si crystal by oxidation and H-Termination processes, the power of the double layer to affect the work function may have been reduced. From this perspective, the present study can also be seen as experimental confirmation of the double layer theory, which Bardeen predicts can exist on the semiconductor surface and contribute to the work function.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

The main contribution to this article belongs to Prof.Dr. Cabir Temirci. The other authors have partial contributions.

REFERENCES

- Ateş, A., Güzeldir, B., Sağlam, M., (2011). ZnS thin film and Zn/ZnS/n-Si/Au-Sb sandwich structure grown with SILAR method and defining the characteristic parameters. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14: 28-36.
- Ayyildiz, E., Temirci, C., Bati, B., Türüt, A., (2001). The effect of series resistance on calculation of the interface state density distribution in Schottky diodes. *International Journal of Electronics*, 88(6): 625-633.
- Bardeen, J., (1947). Surface states and rectification at a metal semiconductor contact. *Physical Review*, 71(10): 717-727.
- Barret, C. and Vapaille, A., (1976). Interfacial state spectrum of a metal-silicon junction. *Solid-State Electronics*, 19(1): 73-75.
- Bethe, H. A., (1942). Theory of the boundary layer of crystal rectifiers. *Massachusetts Institute of Technology. Radiation Laboratory Report*, 43-12.
- Biber, M., Temirci, C., Türüt, A., (2002). Barrier height enhancement in the Au/n-GaAs Schottky diodes with anodization process. *Journal of Vacuum Science & Technology. B*, 20(1): 10-13
- Braun, F., (1874). On the current conduction through metal sulphides (in German). *Annals of Physics and Chemistry*, 153: 556.
- Card, H. C., Rhoderick, E. H., (1971). Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4: 1589-1601.
- Cheung, S. K., Cheung, N. W., (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forwarding current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49(2): 85-90.
- Daş, E., Orhan, Z., Aydoğan, Ş., Güzeldir, (2021). Fabrication and characterization of Al/n-Si/Al Schottky diode with rGO interfacial layer obtained by using spin coating method. *Materials Today: Proceedings*, 46, 6899-6903.
- Davydov, B., (1939). On the contact resistance of semiconductors. *Journal of Physics of the USSR*, Vol.2, 167.
- Davydov, B., (1941). Transitional resistances of semiconductors. *Journal of Physics of the USSR*, 4, 335.
- Gu, Q. L., Ling, C. C., Chen, X. D., Cheng, C. K., NG, A. M. C., Beling, C. D., Fung, S., Djurišić, A. B., Lu, L. W., Brauer, G., Ong, H. C., (2007). Hydrogen peroxide treatment induced rectifying behavior of Au/n-ZnO contact. *Applied Physics Letters*, 90, 122101: 1-3.
- Imer A. G., Temirci C., Gülcan M., Sonmez M., (2014). Electrical characteristics of organic/inorganic Pt(II) complex/p-Si semiconductor contacts. *Mater Sci Semicond Process*, 28: 31-36.
- Kim, S.-H., Kim, H.-K., Seong, T.-Y., (2005). Effect of hydrogen peroxide treatment on the characteristics of Pt Schottky contact on n-type ZnO. *Applied Physics Letters*, 86, 112101:1-3.
- Kocyiğit, A., Yılmaz, M., Incekara, Ü.U., Aydoğan, Ş., (2021). Molecular engineering for donor electron to enhance photodiode properties of Co/n-Si and Co/p-Si structures: The effect of hematoxylin interface. *Optik (Stuttg)*, 242, 1-9.
- Michaelson, H. B., (1977). The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48, 4729-4733.
- Mohanty, S., Sayed, I., Jian, Z. A., Mishra, U. and Ahmadi, E., (2021). Investigation and optimization of HfO₂ gate dielectric on N-polar GaN: Impact of surface treatments, deposition, and annealing conditions. *Applied Physics Letters*, 119: 042901-1-6.

- Mott, N. F., (1938). Note on the Contact Between A Metal and an Insulator or semiconductor. *Proceedings - Cambridge Philosophical Society*. 34: 568.
- Neamen, D. A., (1992). *Semiconductors Physics, and Devices*, Donnelley, R. R., Sons company Sydney.
- Rhoderick, E. H., J. Phys. D: (1972). Comments on the conduction mechanism in Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 5: 1920-1929.
- Rhoderick, E. H., Williams, R. H., (1988). *Metal-semiconductor Contacts. Second Ed.*, Oxford University Press.
- Schifano, R., Monakhov, E. V., Grossner, U., and Svensson, B. G., (2007). Electrical characteristics of palladium Schottky contacts to hydrogen peroxide treated hydrothermally grown ZnO. *Applied Physics Letters*, 91: 193507: 1-3.
- Schottky, W., (1938). Halbleiterttheorie Der Sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26, 843.
- Schottky, W., Störmer, R., and Waibel, F. Z., (1931). On the Rectifying Actions at the Surface of Contact of Copper Oxide and Applied Metallic Electrodes. *Hochfrequenztech.* 37: 162-167.
- Singh, A., (1985). Characterization of interface states at Ni/nCdF₂ Schottky barrier type diodes and the effect of CdF₂ surface preparation. *Solid-State Electronics*, 28(3): 223-232.
- Temirci, C., Bati, B., Sağlam, M., Türüt, A., (2001). High-barrier height Sn/p-Si Schottky diodes with interfacial layer by an anodization process. *Applied Surface Science*, 172: 1-7.
- Temirci, C., Bati, B., (2011). Effect of surface passivation on Capacitance voltage characteristics of Sn/p-Si Schottky contacts. *International Journal of Modern Physics B.*, 25(4): 531-542.
- Türüt, A., Sağlam, M., (1992). Determination of the density of Si-metal interface states and excess capacitance caused by them. *Physica B: Condensed Matter*. 179: 285-294.

Atf İçin: Astam, A. ve Çetin, C. (2024). Tavlama İşleminin SILAR Tekniğiyle Elde Edilen Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14(1), 199-208*.

To Cite: Astam, A. & Çetin, C. (2024). Effect of Annealing Process on Structural and Optical Properties of Cu_3SnS_4 Thin Films Obtained by SILAR Technique. *Journal of the Institute of Science and Technology, 14(1), 199-208*.

Tavlama İşleminin SILAR Tekniğiyle Elde Edilen Cu_3SnS_4 İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

Aykut ASTAM^{1*}, Cemal ÇETİN²

Öne Çıkanlar:

- Cu_3SnS_4 ince filmler SILAR yöntemiyle büyütüldü
- Çeşitli sıcaklıklarda tavlamanın etkileri incelendi
- Tavlama ile sıcaklığının artmasıyla Cu_4SnS_4 , Cu_2S ve CuS 'nin ikincil fazlarının oluştuğu belirlendi

Anahtar Kelimeler:

- Cu_3SnS_4
- SILAR
- İnce film
- Tavlama

ÖZET:

Cu_3SnS_4 ince filmler, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine oda sıcaklığında büyütüldü ve azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası tavlama işleminin filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Filmlerin yapısal, yüzey morfolojik ve optik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX), Raman spektroskopisi ve optik soğurma ölçümleri kullanılarak incelendi. XRD sonuçları, filmlerin tavlama öncesinde tetragonal Cu_3SnS_4 fazından oluştuğunu, tavlama sıcaklığının artırılmasının kristal yapının iyileşmesine ve Cu_4SnS_4 , Cu_2S ve CuS ikincil fazlarının oluşmasına neden olduğunu ortaya çıkardı. SEM görüntüleri, filmlerin nanometre boyutunda rastgele şekilli parçacıklardan oluştuğunu gösterdi. EDAX ölçümleri Cu, Sn ve S elementlerinin varlığını ve ayrıca tavlama sıcaklığının artmasıyla Sn ve S elementlerinin miktarlarının azaldığını ortaya koydu. Raman spektrumları Cu_3SnS_4 fazının ve yüksek tavlama sıcaklıklarında Cu_4SnS_4 , Cu_2S ve CuS ikincil fazlarının oluşumunu doğruladı. Optik soğurma ölçümlerinden filmlerin direkt geçişlere sahip olduğu ve artan tavlama sıcaklığıyla yasak enerji aralığı değerinin 1.62 eV'dan 1.47 eV'a azaldığı belirlendi.

Effect of Annealing Process on Structural and Optical Properties of Cu_3SnS_4 Thin Films Obtained by SILAR Technique

Highlights:

- Cu_3SnS_4 thin films were deposited by the SILAR method
- The effects of annealing at various temperatures were examined
- It was determined that secondary phases of Cu_4SnS_4 , Cu_2S and CuS were formed as the temperature increased by annealing

Keywords:

- Cu_3SnS_4
- SILAR
- Thin film
- Annealing

ABSTRACT:

Cu_3SnS_4 thin films were deposited on glass substrates using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method at room temperature and annealed at different temperatures in the nitrogen atmosphere to investigate the effects of the post-deposition annealing process on the structural and optical properties of the films. Structural, surface morphological, and optical properties of films were analysed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDAX), Raman spectroscopy, and optical absorption measurements. XRD results revealed that the films consisted of a tetragonal Cu_3SnS_4 phase before annealing, and increasing annealing temperature caused the improvement of crystal structure and the formation of Cu_4SnS_4 , Cu_2S and CuS secondary phases. SEM images showed that the films were composed of nanometer-sized randomly shaped particles. EDAX measurements revealed the existence of Cu, Sn and S elements and also showed that the amounts of Sn and S elements decreased with increasing annealing temperature. Raman spectra confirmed the formation of the Cu_3SnS_4 phase and secondary phases of Cu_4SnS_4 , Cu_2S and CuS at high annealing temperatures. From optical absorption measurements, it was determined that the films had direct transitions and the band gap energies decreased from 1.62 eV to 1.47 eV with increasing annealing temperature.

¹ Aykut ASTAM ([Orcid ID: 0000-0002-4321-3626](https://orcid.org/0000-0002-4321-3626)), Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzincan, Türkiye

² Cemal ÇETİN ([Orcid ID: 0000-0003-0293-0095](https://orcid.org/0000-0003-0293-0095)), Cumhuriyet Üniversitesi, Divriği Nuri Demirağ Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Sivas, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aykut ASTAM, e-mail: aastam@erzincan.edu.tr

Bu çalışma Cemal ÇETİN'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Son yıllarda Cu-Sn-E (E=S ve Se) şeklindeki I-IV-VI üçlü yarıiletken grubu bileşikler, sahip oldukları optik, mekanik, elektriksel ve termal özellikleri nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmekte ve fotovoltaik, optoelektronik ve mikrobatarya uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Chen ve ark., 2003; Chalapathi ve ark., 2014). Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 ve Cu_4SnS_4 , şeklinde üç kararlı faza sahip olan Cu-Sn-S bileşikler, p-tipi elektriksel iletkenliğe, güneş enerji dönüşüm sistemleri için uygun yasak enerji aralığına (0.8–1.7 eV) ve görünür spektral bölgede yüksek soğurma katsayısına ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) sahip olmaları nedeniyle ince film güneş pillerinde soğurucu katman için potansiyel malzemelerdir (Su ve ark., 2012; Reddy ve ark., 2019). Cu-Sn-S bileşikler zehirli olmayan ve yer kabuğunda bol miktarda bulunan elementlerden meydana gelmeleri nedeniyle de öne çıkmaktadır. Bu üçlü yarıiletken bileşik grubu içerisinde yer alan ve tetragonal, kübik ve ortorombik yapılarda kristalleşebilen Cu_3SnS_4 , 1.20–1.65 eV aralığında direkt yasak enerji aralığına sahip olup, çeşitli fotovoltaik ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaktadır (Avellaneda ve ark., 2022; Maheskumar ve ark., 2018). Boya duyarlı güneş pillerinde karşıt elektrot (Chen ve ark., 2017) olarak kullanılan Cu_3SnS_4 , aynı zamanda hidrojen oluşum reaksiyonu (Maheskumar ve ark., 2018) ve fotokatalitik CO_2 giderimi (Wang ve ark., 2021) için elektrokatalitik aktivitesi açısından da araştırılmaktadır. Ek olarak Cu_3SnS_4 , gaz sensörü (H_2S , NO_2 , NH_3 ve CO) (Thripuranthaka ve ark., 2018) ve termoelektrik (Yang ve ark., 2017) uygulamalarda da kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda Cu_3SnS_4 ince filmler termal buharlaştırma (Robles ve ark., 2015), spreylendirme (Chalapathi ve ark., 2014), kimyasal banyo biriktirme (CBD) (Naji ve ark., 2018) ve SILAR (Guan ve ark., 2012; Su ve ark., 2012) gibi çeşitli teknikler kullanılarak elde edilmiştir. Bu teknikler arasında bir çözelti fazı kimyasal büyütme tekniği olan SILAR, basitliği, düşük maliyeti, karmaşık ekipmanlar gerektirmemesi ve büyük ölçekli üretime imkân sağlaması nedeniyle ilgi çekmektedir. Bunun yanı sıra taban sıcaklığı, öncül çözeltilerin konsantrasyonu ve pH'sı, adsorpsiyon, reaksiyon ve durulma zamanı gibi büyütme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi ayrıca tur sayısını değiştirmek suretiyle istenilen kalınlığa sahip filmler elde edilebilmesi SILAR tekniğinin diğer avantajlarıdır. SILAR tekniğinde çözeltinin ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey altlık malzeme olarak kullanılabilir ve altlık malzemenin yüzey özellikleri ya da boyutlarıyla ilgili herhangi bir kısıtlama yoktur (Pathan ve Lokhande 2004).

Bu çalışmada büyütme sonrası farklı sıcaklıklarda tavlama işleminin, SILAR tekniğiyle cam altıklar üzerine büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin faz kompozisyonu, kristal yapısı, morfolojik özellikleri ve yasak enerji aralığı üzerine etkileri incelendi.

MATERYAL VE METOT

Cu_3SnS_4 ince filmler, cam taban malzeme üzerine SILAR tekniği kullanılarak oda sıcaklığında büyütüldü. Yaklaşık olarak 1 cm × 3 cm boyutlarına sahip olacak şekilde kesilen 1 mm kalınlığındaki cam altlık malzemeler, büyütme işlemine geçirmede hemen önce sırayla deterjanlı su, aseton ve etanol ile 15'er dakika ultrasonik temizleyici kullanılarak yıkandı ve her bir yıkama işlemi sonunda ultra saf su (18 MΩcm) ile durulandı. Cu_3SnS_4 ince filmleri büyütme için gerekli öncül çözeltiler kalay klorür ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bakır klorür ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum sülfür ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılarak oda sıcaklığında, ultra saf su ile hazırlandı. Katyonik öncül çözelti; ayrı kaplarda hazırlanan 50 ml, 0.05M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 50 ml 0.1M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin manyetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık olarak yarım saat karıştırılması suretiyle hazırlandı. Bu esnada Sn^{2+} iyonlarının hidrolizini önlemek için HCl kullanıldı ve çözeltinin pH değeri 1.5 oluncaya kadar çözeltiliye eklendi. Başlangıçta beyaz bir renge sahip olan çözelti, pH değeri 1.5 olduğunda berrak bir şekle dönüştü.

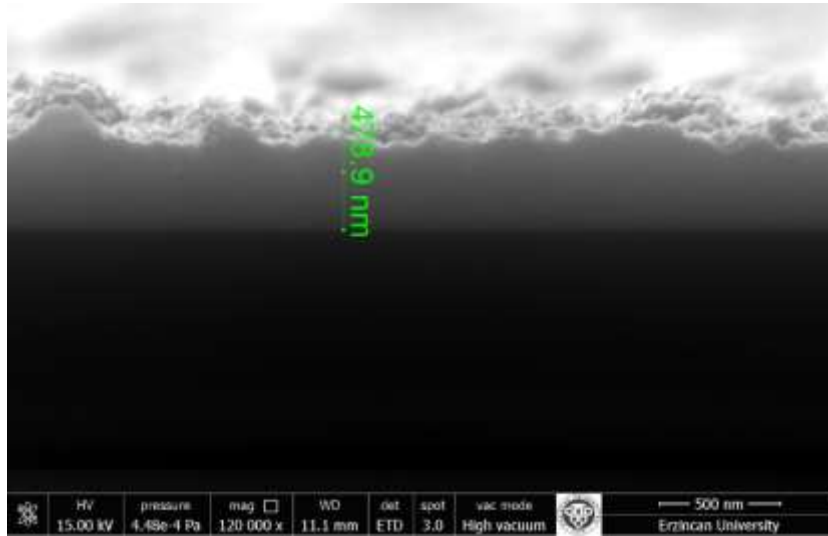
Anyonik öncül çözelti olarak ise 100 ml, 0.05M $Na_2S.9H_2O$ çözeltisi kullanıldı. Bu çözeltinin pH değeri ise yaklaşık 12 olarak ölçüldü.

Cu_3SnS_4 ince filmlerin SILAR tekniği ile büyütülmesi işlemi 50 ml hacimli cam beherler içerisinde gerçekleştirildi ve cam altlıkları çözeltilere daldırmak için teflon kaplı tutucular kullanıldı. Cu_3SnS_4 ince filmlerin SILAR tekniği ile büyütülmesi işlemi, her biri dört adımdan oluşan SILAR turları tekrarlanmak suretiyle gerçekleştirildi. Birinci adımda cam altlık, katyonik öncül çözelti içerisine 20 s süreyle daldırılarak çözelti içerisinde bulunan bakır ve kalay iyonlarının cam yüzeyi üzerine yapışmaları sağlandı. İkinci adımda, yüzeye zayıf bir şekilde bağlanan iyonların uzaklaştırılması için altlık malzeme ultra saf su içerisinde 50 s süreyle durulandı. Bu aşamada altlık yüzeyinde iç tarafta katyonlar, dış tarafta ise yük nötrallliğini sağlayan anyonlardan oluşan bir ikili tabaka oluşmaktadır. Üçüncü adımda cam altlık anyonik öncül çözelti içerisine 20 s süreyle daldırılarak çözelti içerisinde bulunan sülfür iyonlarının yüzeye difüzyonu ve önceden yüzeye tutunmuş olan katyonlarla reaksiyona girmeleri sağlandı. Dördüncü ve son adımda ise reaksiyona girmeyen ve yüzeye zayıf bir şekilde tutunan iyonların uzaklaştırılması için altlık malzeme ultra saf su içerisinde 50 s süreyle tekrar durulandı. Bu şekilde bir SILAR turu tamamlanmış oldu ve cam altlık yüzeyinde katı bir ince film tabakası elde edildi. Yukarıda açıklanan SILAR turu 60 kere tekrar edilerek cam altlık malzeme yüzeyinde hemen hemen homojen görünümlü, kahverengi bir ince film tabakası büyütüldü. Homojen bir büyümenin gerçekleşebilmesi için her 10 turda durulama suları; 30. turun sonunda ise kaynak çözeltiler yenilendi. Cam altlıkların her ki yüzeyinde de film oluşumu gerçekleşti. Büyütme işlemi sonunda altlığın bir yüzeyinde oluşan filmler seyreltik HCl ile nemlendiriliş pamuk yardımıyla çıkarıldı, elde edilen filmler ultra saf su içerisinde birkaç kere yıkandı ve oda sıcaklığında, azot ortamında kurutuldu. SILAR tekniğiyle büyütülen filmlerin birtakım özellikleri üzerine büyütme sonrası tavlama işleminin etkisini incelemek için filmler azot atmosferinde, 200, 250, 300, 350 ve 400°C sıcaklıklarda 1 saat süreyle tavlandı. Tavlama işlemini gerçekleştirmek için MTI GSL 1100X tüp fırın kullanıldı.

Büyütülen filmlerin yaklaşık kalınlıkları ve tavlama öncesi ve sonrası filmlerin yüzeyinin mikro yapısı ve morfolojisi SEM görüntüleri yardımıyla belirlendi. Bunun için FEI Quanta FEG 450 SEM kullanıldı. Filmlerin tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası kristal yapısı ve faz kompozisyonu XRD yöntemi kullanılarak incelendi. Kırınım desenleri oda sıcaklığında, $2\theta=20^\circ-70^\circ$ aralığında, $Cu-K\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak PANalytical Empyrean XRD cihazı ile elde edildi. Filmlerin elementel bileşimleri SEM'e bağlı Ametek marka EDAX cihazı kullanılarak belirlendi. Raman spektrumları 200-500 cm^{-1} aralığında, Witec Alpha 300S Raman cihazı yardımıyla elde edildi. Optik analiz için, filmlerin tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası soğurma spektrumları 600-1100 nm dalga boyu aralığında UV-1810 DASPC UV-VIS çift ışınli spektrofotometre kullanılarak incelendi. Filmlerin direkt yasak enerji aralığı değerleri bu soğurma spektrumları yardımıyla belirlendi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

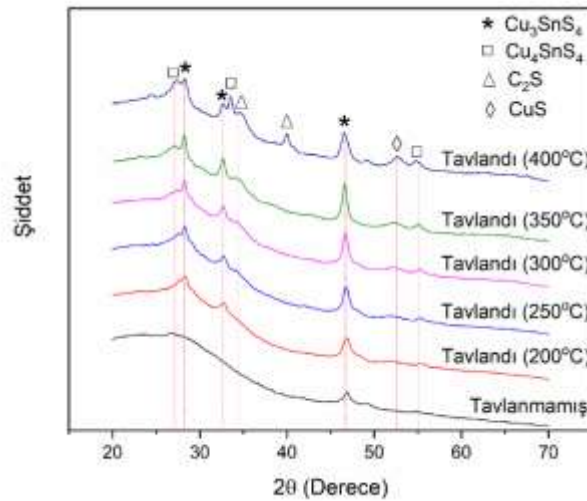
Cam altlıklar üzerine SILAR tekniği kullanılarak büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin yaklaşık kalınlıklarını bulmak için kesit SEM ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen kesit SEM görüntüsü Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, 60 SILAR turu neticesinde elde edilen filmin kalınlığı yaklaşık olarak 480 nm ve tur başına büyüme oranı ise 8 nm'dir.



Şekil 1. Cu_3SnS_4 ince filmin kesit SEM görüntüsü

SILAR tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen ince filmlerin kristal yapısı ve faz kompozisyonu tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işlemi sonrası XRD ölçümleri kullanılarak incelendi. Elde edilen XRD deseni Şekil 2’de gösterilmektedir. Şekilden, tavlama işlemi öncesi kristalleşmenin düşük olduğu, sadece 46.7° ’de düşük şiddette bir kırınım pikinin varlığı açık bir şekilde görülebilir. 46.7° ’de ortaya çıkan bu pik tetragonal yapıdaki Cu_3SnS_4 ’ün standart verileri ile uyumludur ve (220) düzleminden kırınımı göstermektedir (JCPDS 33–0501). Tavlama işleminin gerçekleştirilmesi ile filmlerde kristalleşme artmaktadır. 200°C ’de tavlanan filmde 46.7° ’de gözlenen kırınım pikinin şiddetinin arttığı bunun yanı sıra 28.2° ve 32.7° ’de ilave iki kırınım pikinin oluştuğu görülmektedir. 28.2° ve 32.7° ’de gözlenen bu pikler de tetragonal Cu_3SnS_4 ’ün standart verileri ile uyumludur ve sırasıyla (112) ve (004) düzlemlerinden kırınımı göstermektedir (JCPDS 33–0501). Tetragonal Cu_3SnS_4 ’e ait pikler şekilde * işareti ile gösterilmektedir. Şekil 2’den tavlama sıcaklığının artırılmasının bu piklerin şiddetlerinde genel olarak artışa neden olduğu açık bir şekilde görülebilir. Bu durum tavlama sıcaklığının artması ile filmlerdeki kristalleşmenin arttığını gösterir. Bununla birlikte, tavlama sıcaklığının 300°C ’ye yükseltilmesi elde edilen kırınım desenlerinde ilave birtakım piklerin ortaya çıkmasına neden olmakta ve tavlama sıcaklığının daha da artırılmasıyla bu pikler daha da belirgin hale gelmektedir. Yaklaşık 27.1° , 33.5° ve 55.1° ’de gözlenen kırınım pikleri ortorombik Cu_4SnS_4 ’ün standart verileri ile uyumludur (JCPDS 27–0196) ve şekilde □ işareti ile gösterilmektedir. Yaklaşık 34.3° ve 39.9° ’de gözlenen kırınım pikleri sırasıyla monoklinik (JCPDS 33–0490) ve tetragonal Cu_2S ’ün (JCPDS 36–0217) standart verileri ile uyumludur ve Δ işareti ile gösterilmektedir. 52.6° ’de gözlenen kırınım piki ise hekzagonal CuS ’ün standart verileri ile uyumludur (JCPDS 79–2331) ve şekilde ◇ işareti ile gösterilmektedir. Buna göre XRD ölçümleri, büyütülen filmlerin tetragonal Cu_3SnS_4 fazından oluştuğunu, artan tavlama sıcaklığı ile filmlerin kristal yapısının iyileştiğini bunun yanı sıra Cu_4SnS_4 , Cu_2S ve CuS ikincil fazlarının oluştuğunu göstermektedir. Bu durum artan tavlama sıcaklığı ile yapıdan Sn ve S elementlerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır ve daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur (Alias ve ark., 2016; Aihara ve ark., 2022; Avellaneda ve ark., 2022). Elde edilen kırınım spektrumlarının tamamında $20\text{--}35^\circ$ aralığında gözlenen tepe, amorf yapıdaki cam altlık malzemeden kaynaklanmaktadır.

SILAR tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin tavlama öncesi ve farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası mikro yapısı ve yüzey morfolojisi SEM ölçümleriyle incelendi. 100000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3’te gösterilmektedir.



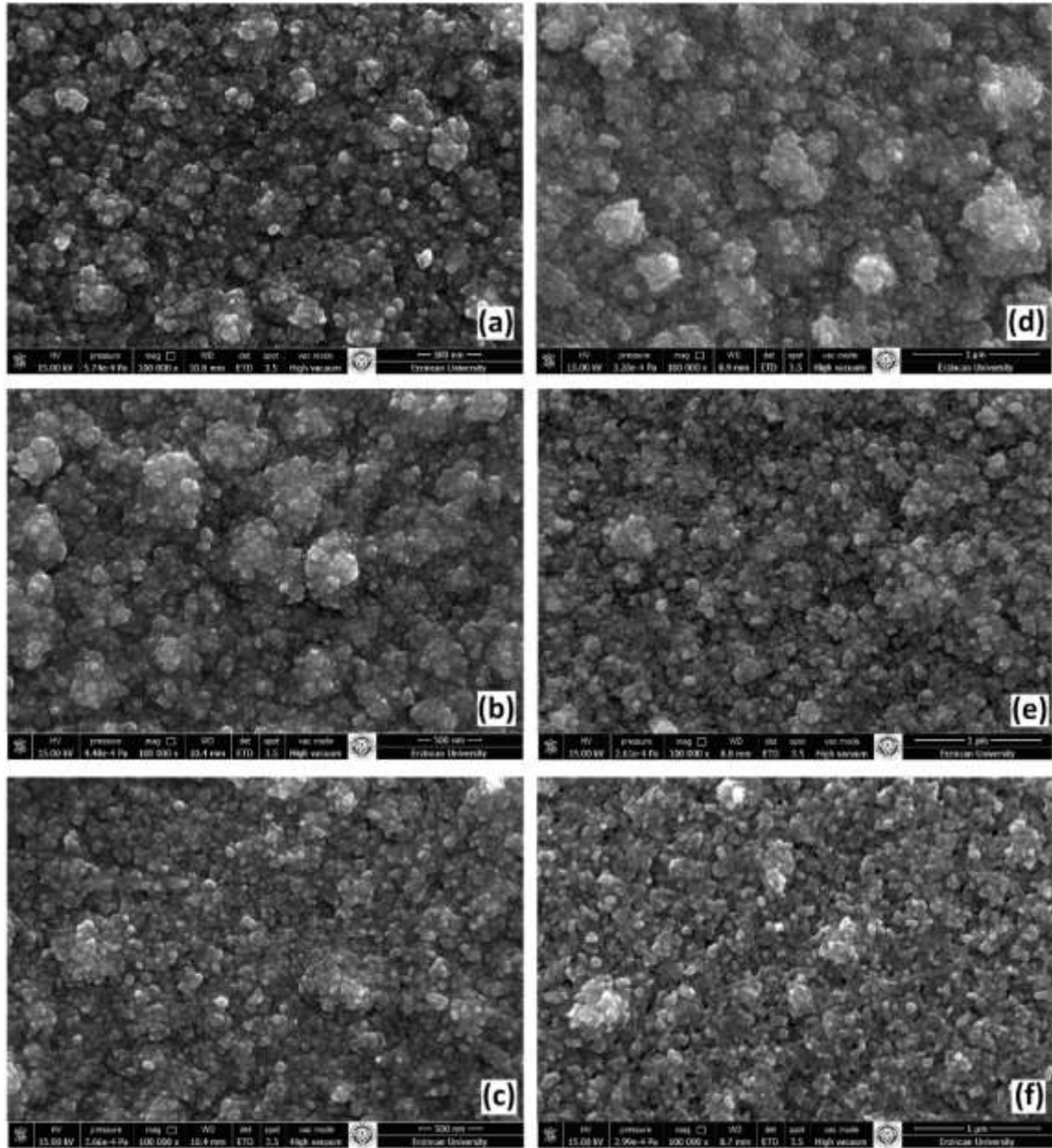
Şekil 2. Cu_3SnS_4 ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen XRD desenleri

Elde edilen SEM görüntülerinden filmlerin nanometre mertebesinde boyutlara sahip, rastgele şekilli parçacıklardan oluştuğu ve bu parçacıkların fazla ara yüzey enerjisini azaltmak için yer yer birleşerek kümeleşmeler meydana getirdiği görülmektedir. Ayrıca altlık malzeme yüzeyinin boşluk kalmayacak şekilde yoğun olarak kaplandığı da Şekil 3'den görülebilir. 400°C'de tavlanan filmin SEM görüntüsü incelendiğinde tanecik sınırlarının nispeten ortadan kalktığı ayrıca yüzeyde yer yer noktasal boşlukların oluştuğu görülmektedir. Bu durumun tavlama ile beraber kalay sülfürün süblimleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Aihara ve ark., 2022).

SILAR tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin elementel bileşimi EDAX ölçümleri yardımıyla incelendi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4'te gösterilmektedir. Spektrumların tamamında görülen Si ve O elementlerine ait pikler cam altlık malzemeden kaynaklanmakta, Cu, Sn ve S elementlerine ait pikler ise filmlerin bu elementlerden oluştuğunu ortaya koymaktadır. EDAX spektrumları yardımıyla filmlerdeki Cu, Sn ve S elementlerinin atomik miktarları ve ayrıca Cu/Sn, S/(Cu+Sn) oranları hesaplanarak sonuçlar Çizelge 1'de verilmektedir. Çizelgeye göre hem tavlama işleminden önce hem de tavlama işlemi sonrasında elde edilen filmlerin tamamında Cu miktarının fazla olduğu ve ayrıca tavlama sıcaklığının artmasıyla filmlerdeki Cu oranının genel olarak arttığı görülebilir. Bu durum tavlama ile birlikte yapıdan Sn ve S elementlerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. XRD desenlerinde, artan tavlama sıcaklığı ile filmlerde Cu_4SnS_4 , Cu_2S ve CuS gibi bakır açısından zengin fazların görülmesi de bu durumu desteklemektedir. Bu sonuç daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur (Guan ve ark., 2012; Fernandes ve ark., 2010).

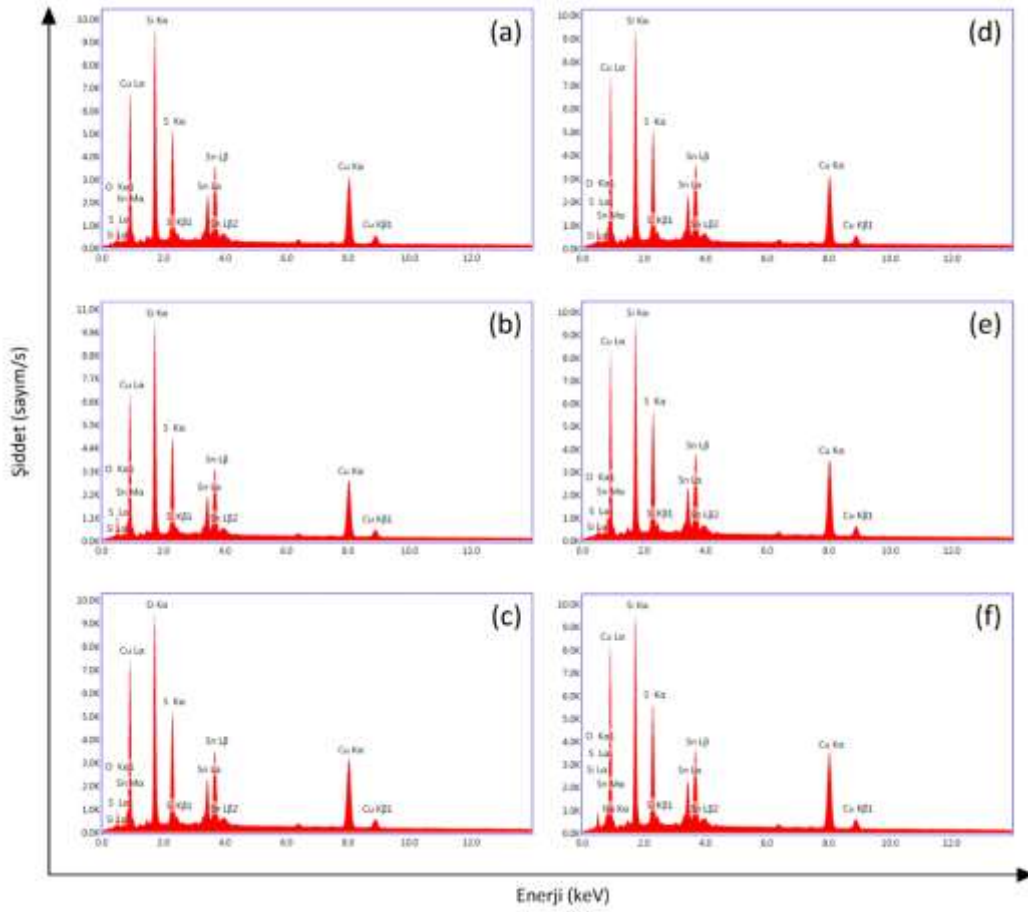
Çizelge 1. Cu_3SnS_4 ince filmlerde Cu, Sn ve S miktarları ve Cu/Sn ve S/(Cu+Sn) oranlarının tavlama sıcaklığıyla değişimi

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Cu (atomik%)	Sn (atomik%)	S (atomik%)	Cu/Sn	S/(Cu+Sn)
Tavlansmamış	37.99	12.13	49.88	3.13	0.99
200	38.68	11.61	49.71	3.33	0.99
250	39.92	11.42	48.66	3.50	0.95
300	39.68	11.70	48.62	3.39	0.95
350	40.36	10.78	48.86	3.74	0.96
400	40.43	10.84	48.73	3.73	0.95



Şekil 3. Cu_3SnS_4 ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen SEM görüntüleri

Yapısal karakterizasyonu için, Raman saçılması gibi titreşim spektroskopik tekniklerin, XRD analizlerine alternatif veya tamamlayıcı yöntemler olduğu bilinmektedir (Julien ve ark., 2004). SILAR tekniği kullanılarak büyütülen ince filmlerden tavlama işlemi öncesinde ve farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi sonrasında elde edilen Raman spektrumları Şekil 5'te verilmektedir. Şekilden görüleceği gibi hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası Raman spektrumlarının tamamında yaklaşık olarak 316 cm^{-1} 'de ortaya çıkan şiddetli pik, filmlerin ağırlıklı olarak Cu_3SnS_4 fazından meydana geldiğini ortaya koymaktadır (Avellaneda ve ark., 2022; Tipcompor ve ark., 2015). Bunun yanı sıra Cu_4SnS_4 fazına ait titreşimlerin de $317\text{-}322 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu bilinmektedir (Avellaneda ve ark., 2022). Dolayısıyla 316 cm^{-1} 'de gözlenen bu geniş pik aynı zamanda ince filmlerde Cu_4SnS_4 fazının da bulunduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca tavlama öncesi ve 200°C , 250°C ve 400°C sıcaklıklarda tavlama sonrası filmlerin Raman spektrumlarında yaklaşık 469 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf pik, filmlerde bakır sülfür ikincil fazının da bulunduğunu göstermektedir (Chalapathi ve ark., 2014) ve 400°C tavlama sıcaklığı için XRD sonuçları ile uyumludur.



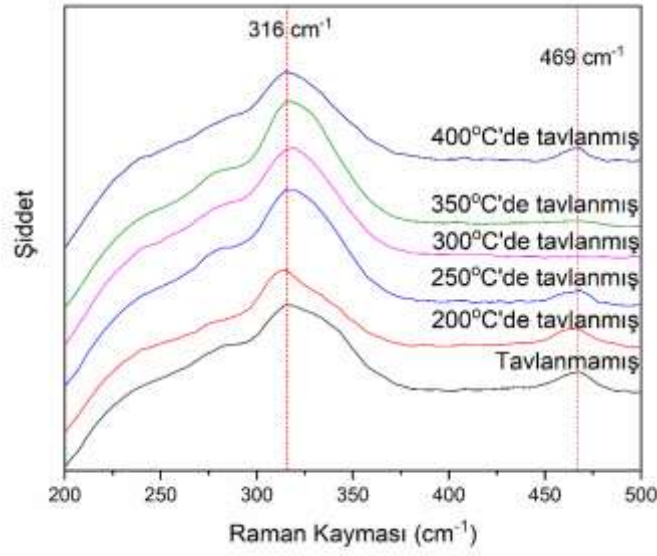
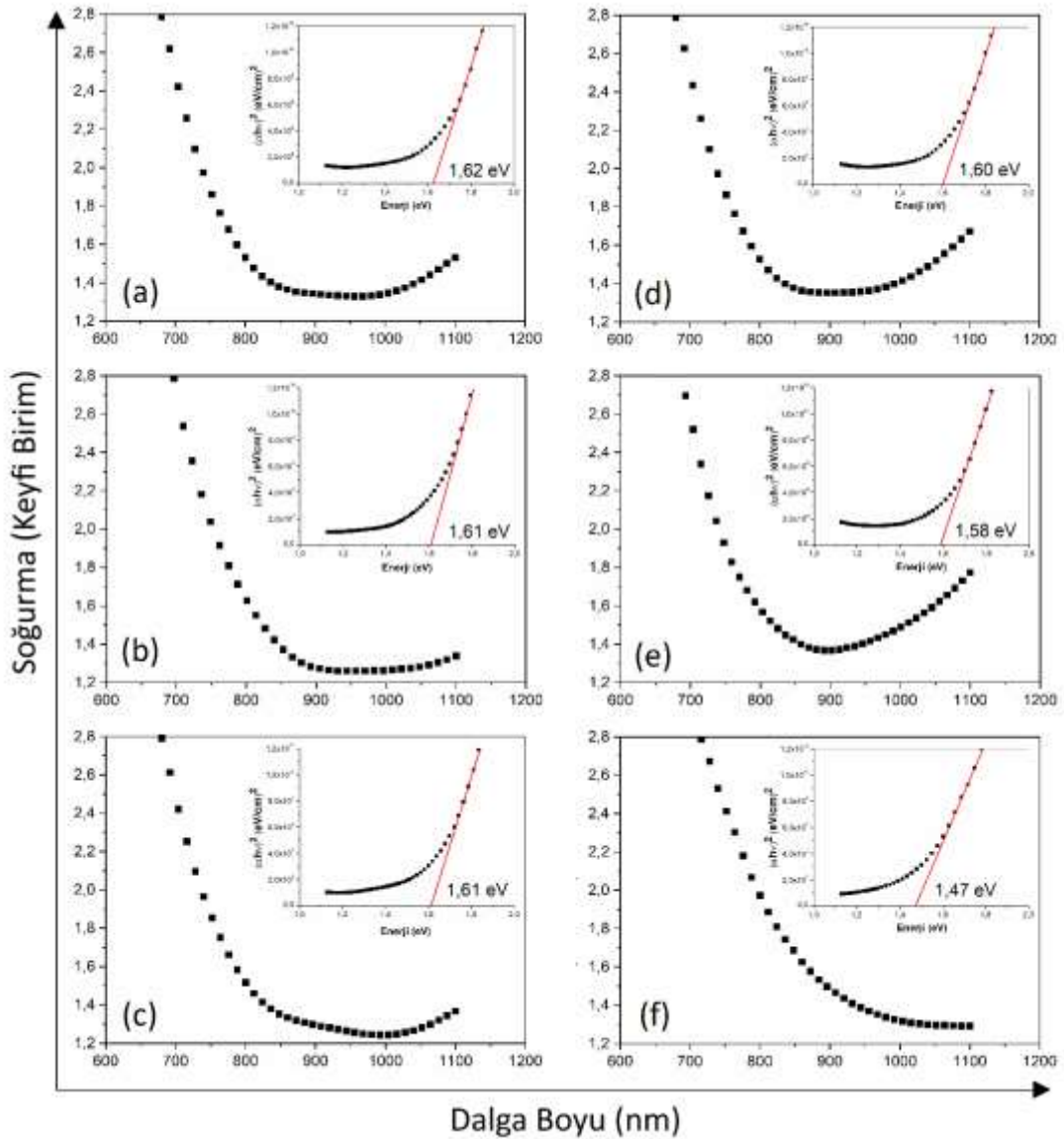
Şekil 4. Cu_3SnS_4 ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen EDAX spektrumları

Tavlama öncesi ve 200°C ve 250°C sıcaklıklarda tavlama sonrası filmlerin XRD desenlerinde bakır sülfüre ait belirgin kırınım piklerin gözlenmemesi bakır sülfür miktarının az olması ve/veya bakır sülfürün kristal halde olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SILAR tekniği ile cam altlıklar üzerine büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin optik özelliklerin belirlemek için oda sıcaklığında optik soğurma ölçümleri gerçekleştirildi. Filmlerden elde edilen soğurma spektrumları ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri Şekil 6'da gösterilmektedir. Malzemelerin soğurma katsayılarıyla (α) yasak enerji aralıkları (E_g) arasındaki ilişki;

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

ifadesiyle verilir. Burada $h\nu$ foton enerjisidir, A ise etkin kütle ile ilişkili bir sabittir. n 'nin değeri ise geçiş doğasına bağlıdır (direkt geçişler için $n=1/2$, indirekt geçişler için $n=2$). Eşitlik 1'e göre, $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı enerji grafiğine yapılan uygun fitin enerji eksenini kestiği nokta, malzemenin direkt yasak enerji aralığının değerini verir. Hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafiklerinin doğrusal karakteristiği, filmlerde direkt optik geçişin olduğunu gösterir. Şekil 6'dan görülebileceği gibi filmlerin tavlama işlemi öncesinde yasak enerji aralığı değeri 1.62 eV iken 350°C'de tavlama sonrası filmlerin yasak enerji aralığı değeri 1.58 eV'a düşmektedir. Bu değerler daha önce bildirilen çalışmalarla uyumludur (Fernandes ve ark., 2010 ; Maheskumar ve ark., 2018). Bu sıcaklık aralığında yasak enerji aralığında gözlenen daralma, XRD sonuçlarından da görüleceği üzere kristal yapıdaki iyileşmeden kaynaklanmaktadır. 400°C'de tavlama sonrası elde edilen filmin yasak enerji aralığının ise 1.47 eV olduğu görülmüştür. Yasak enerji aralığında görülen bu değişimin ise Cu_3SnS_4 'e kıyasla daha düşük yasak enerji aralığı değerlerine sahip olan Cu_4SnS_4 (~1 eV) ikincil fazının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Nair ve ark., 2003).

Şekil 5. Cu_3SnS_4 ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen Raman spektrumlarıŞekil 6. Cu_3SnS_4 ince filmlerden tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri

SONUÇ

Bu çalışmada; farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde tavlama işleminin, SILAR tekniği kullanılarak oda sıcaklığında, cam altlıklar üzerine büyütülen Cu_3SnS_4 ince filmlerin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yaklaşık olarak 480 nm kalınlığa sahip olan filmlerin tavlama öncesi tetragonal Cu_3SnS_4 fazından oluştuğunu, artan tavlama sıcaklığı ile filmlerin kristal yapısının genel olarak iyileştiğini, bunun yanı sıra Cu_4SnS_4 , Cu_2S ve CuS ikincil fazlarının oluştuğunu ve filmlerin direkt yasak enerji aralığı değerlerinin 1.62 eV'dan 1.47 eV'a azaldığını göstermektedir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Cu_4SnS_4 , Cu_2S ve CuS ikincil fazlarının oluşumu yapıdan kalay ve sülfürün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 400°C'de tavlanan filmlerin yasak enerji aralığının 1.47 eV'a azalmasının da yine bu ikincil fazların oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Aihara, N., Araki, H., Takeuchi, A., Jimbo, K., Katagiri, H. (2013). Fabrication of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells. *Physica Status Solidi C*, 10, 1086–1092.
- Alias, M. F. A., Naji, I. S., Taher, B. Y., Al-Douri A. A. J. (2016). Synthesis Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 , nanopowder and studying the composition, structural and morphological properties. *Journal of Non-oxide Glasses*, 8, 93–97.
- Avellaneda, D., Paul, A., Shaji, S., Krishnan, B. (2022). Synthesis of Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 , and Cu_4SnS_4 thin films by sulfurization of SnS-Cu layers at a selected temperature and /or Cu layers thickness. *Journal of Solid State Chemistry*, 306, 122711.
- Chalapathi, U., Kishore Kumar, Y. B., Uthanna, S., Sundara Raja, V. (2014). Investigations on Cu_3SnS_4 thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 556, 61–67.
- Chen, X., Wang, X., An, C., Liu, J, Qian, Y. (2003). Preparation and characterization of ternary Cu-Sn-E (E=S, Se) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route. *Journal of Crystal Growth*, 256, 368–376.
- Chen, S. L., Tao, J., Shu, h. B., Tao, h. J., Tang, Y. X., Shen, Y. Z., Wang, T., Pan, I. (2017). Efficient electron transfer kuramite Cu_3SnS_4 nanosheet thin film towards platinum-free cathode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 341, 60–67.
- Fernandes, P. A., Salome, P. M. P., Cunha, A. F. (2010). A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, 215403.
- Guan, H., Shen, H., Gao, C., He, X. (2013). Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 1490–1494.
- Julien, C. M., Massot, M., Poinson, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 689–700.

- Maheskumar, V., Selvaraju, T., Vidhya, B. (2018). Influence of solvent in solvothermal synthesis of Cu_3SnS_4 : Morphology and band gap dependant electrocatalytic hydrogen evolution reaction and photocatalytic dye degradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 22861–22873.
- Nair, M. T. S., Lopez-Mata, C., GomezDaza, O., Nair, P. K. (2003). Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS–CuS layers deposited from chemical bath. *Semiconductor Science and Technology*, 18, 755–759.
- Naji, I. S., Alias, M. F. A., Taher, B. Y., Al-Douri, A. A. J. (2018). Structural and electrical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by CBD technique. *Chalcogenide Letters*, 15(2), 83–89.
- Pahtan, H. M., & Lokhande, C. D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 27(2), 85–111.
- Reddy, V. R. M., Pallavolu M. R., Guddeti, P. R., Gedi, S., Reddy, K. K. Y. B., Pejjai, B., Kim, W. K., Kotte, T. R. R., Park, C. (2019). Review on Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 , and Cu_4SnS_4 thin films and their photovoltaic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 39–74.
- Robles, V., Trigo, J. F., Guillen, C., Herrero, J. (2015). Copper tin sulfide (CTS) absorber thin films obtained by co-evaporation: Influence of the ratio Cu/Sn. *Journal of Alloys and Compounds*, 642, 40–44.
- Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J., Liu, Y. (2012). Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 16346–16352.
- Thripuranthaka, M., Neha, S., Tilak, D., Swapnil, V., Satish, S. B., Musthafa, O. T., Mukul, K., Satishchandra, Ogale. (2018). A Combined Experimental and Computational Study of Gas Sensing by Cu_3SnS_4 Nanoparticulate Film: High Selectivity, Stability, and Reversibility for Room Temperature H_2S Sensing. *Advanced Materials Interfaces*, 5, 1701492.
- Tipcompor, N., Thongtem, S., Thongtem, T. (2015). Effect of microwave radiation on the morphology of tetragonal Cu_3SnS_4 synthesized by refluxing method. *Superlattices and Microstructures*, 85, 488–496.
- Yang, Y., Ying, P., Wang, J., Liu, X., Du, Z., Chao, Y., Cui, J. (2017). Enhancing the thermoelectric performance of Cu_3SnS_4 -based solid solutions through coordination of the Seebeck coefficient and carrier concentration. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 18808–18815.
- Wang, J., Bo, T., Shao, B., Zhang, Y., Jia, L., Tan, X., Zhou, W., Yu, Z. (2021). Effect of S vacancy in Cu_3SnS_4 on high selectivity and activity of photocatalytic CO_2 reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120498.

Efficient Energy Level Calculations in InP 2D-Quantum Box with Two Distinct Potentials Using the Sparse Numerov Method

Fatih KOÇ

Highlights:

- The suitability of the sparse Numerov approach for 2D nanostructures is affirmed
- The sparse Numerov approach necessitates significantly fewer system resources compared to the classical Numerov method
- Efficient solution of power-exponential potential using sparse matrix method

ABSTRACT:

In this study, energy level calculations for an InP 2D quantum box structure with two distinct (infinite potential power-exponential) potential potentials have been conducted using the sparse Numerov method. The 2D Schrödinger equation has been transformed in accordance with the sparse Numerov approach, followed by the creation of the solution matrix employing appropriate finite difference expressions. A comparative analysis of calculation results has been performed with respect to CPU time, memory usage, and ground state energy for both $O(h^4)$ and $O(h^6)$ accuracy. The suitability of the sparse Numerov method for 2D nanostructures has been thoroughly discussed. The results revealed that the sparse Numerov approach yields physically meaningful and rational outcomes in the InP 2D quantum box structure. Importantly, it demands significantly lower CPU time and memory resources compared to the classical Numerov method, emphasizing its practical applicability in this context.

Keywords:

- Sparse Numerov approach
- 2D quantum box
- Nanostructure
- 2D-Stencil

INTRODUCTION

Semiconductor nanostructures (SCNSs) have emerged as versatile tools for various device applications owing to their size-dependent band gap energy, material-specific band alignment, enhanced quantum efficiency, and quantum coherency. These inherent characteristics enable SCNSs to meticulously tailor their optical and electronic properties, rendering them as promising candidates for a wide range of applications. These applications span diverse fields, including light-emitting diodes (LEDs) (Terada et al., 2022; Lu et al., 2023), lasers (Rafailov et al., 2007; Yadav et al., 2023), photovoltaic devices (Hu et al., 2021; Wang et al., 2023), quantum computation (Wang et al., 2022), and spintronics (Li et al., 2022). Given the extensive range of their utilities, SCNSs have attracted considerable attention from both theoretical and experimental researchers (Jiang et al., 2023; Ed-Dahmouny et al., 2023), particularly in recent years.

Solving the Schrödinger equation is an essential component of calculations involving the electronic and optical properties of SCNSs. The dimensionality of this equation (1D, 2D, or 3D) is contingent upon the geometry of the structure and the desired outcomes. Frequently, numerical methods prove to be the most suitable means to tackle this challenge. Within the scientific literature, numerous methods for solving the Schrödinger equation have been documented (Killingbeck, 1987; Koch et al., 2006; Gamper et al., 2023), with the choice of method contingent upon the specific characteristics of the nanostructure under investigation, each method harboring its own set of advantages and disadvantages. Notably, among these methods, the Numerov method emerges as a versatile solution capable of addressing the Schrödinger equation in 1D, 2D, and 3D dimensions (Kolagiratou et al., 2005; Graen & Grubmüller, 2016), thus providing more stable and reliable results.

The Numerov method, while versatile in its application to various nanostructures, comes with significant computational demands, particularly as the size of the nanostructure increases. This is especially pronounced in systems that require the solution of the Schrödinger equation in 2- or 3-dimensions. In such cases, the formation of large matrices for the eigenvalue problem becomes necessary, demanding high CPU power and memory resources, and consequently resulting in prolonged computation times. Additionally, it's important to note that the Numerov method has limitations in achieving a high degree of accuracy when solving the 2- and 3-dimensional Schrödinger equation (Graen & Grubmüller, 2016). This limitation can lead to a loss of computational precision, especially in specific geometries and specialized calculations.

On the other hand, while the Numerov method can achieve higher accuracy through a method recommended by Dongjiao (2014), Kuenzer et al. (2016) have taken the Numerov method to the next level, unveiling an approach that notably reduces CPU and memory usage, particularly in 2- and 3-dimensional Numerov solutions. This pioneering approach has been documented in the literature as the sparse Numerov approach. With the sparse Numerov approach, it becomes feasible to construct a sparse matrix, ensuring that the matrix needed for the eigenvalue problem remains symmetric. Consequently, substantial benefits have been realized in terms of both CPU and memory consumption. The sparse Numerov approach enables more efficient results, particularly in considerably larger systems or cases where the nanostructure problem demands a 2- or 3-dimensional Schrödinger equation solution.

In this study, the 2D Schrödinger equation has been solved fully numerically using the sparse Numerov approach to determine the energy levels of the 2D quantum box structure for two distinct potentials. The Schrödinger equation has been approximated with both $O(h^4)$ and $O(h^6)$ accuracy levels using their respective finite difference expressions. Additionally, sensitivity analyses has been carried out, and comparisons of CPU time and memory usage has been conducted.

MATERIALS AND METHODS

In this study, a 2D InP quantum box structure has been chosen as the model structure, and full numerical calculations have been performed using different potential profiles. The governing equation for this system is the 2D Schrödinger equation, which is expressed as:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y)}{\partial y^2} \right) + V(x,y)\psi(x,y) = E\psi(x,y). \quad (1)$$

During the numerical solution of the 2D Schrödinger equation, the Numerov method has been utilized as the preferred computational technique. This method is well-known for its adaptability, as it can be applied to solve all ordinary differential equations expressed in the form $\Delta\psi(x,y) = f(x,y)\psi(x,y)$. To make the Schrödinger equation compatible with the Numerov method, it can be rearranged as:

$$\Delta\psi(x,y) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x,y) - E)\psi(x,y) = f(x,y)\psi(x,y) \quad (2)$$

where $V(x,y)$ is the 2D confinement potential, E is the energy eigenvalue, and $\psi(x,y)$ signifies the wavefunction of the system. With the utilization of the standard Numerov method, the energy eigenvalues and wave functions of a quantum system can be expressed as (Pillai et al., 2012):

$$\mathbb{A}\psi + \mathbb{B}\mathbb{V}\psi = E\psi \implies (\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A} + \mathbb{V})\psi = E\psi. \quad (3)$$

It's important to highlight that \mathbb{A} and \mathbb{B} represent tridiagonal, symmetric, and sparse matrices; however, products like $\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A}$ are generally not symmetric. When dealing with eigenvalue problems for matrices of types \mathbb{A} and \mathbb{B} , the utilization of specialized sparse matrix algorithms available in libraries such as Armadillo (Sanderson & Curtin, 2016; Sanderson & Curtin, 2018) significantly enhances efficiency and reduces system resource requirements. However, for multiplications like $\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A}$ in general, the need to resort to a dense matrix solution becomes unavoidable. This leads to a substantial increase in computation time, memory usage, and CPU consumption, particularly when addressing the 2D Schrödinger equation using the standard Numerov method. These demands become increasingly evident as the size of the structure being studied grows. It's worth emphasizing that the standard Numerov method is limited in terms of accuracy, typically reaching only $O(h^4)$ accuracy. This limitation can considerably impact the overall precision of calculations, especially when applied to the 2D Schrödinger equation.

To address the accuracy limitations of the standard Numerov method, the literature contains studies that propose the use of the Numerov method with higher accuracy, as initially suggested by Dongjiao (2014), and subsequently adapted for the 2D and 3D Schrödinger equations by Kuenzer et al. (2016). The general form of the modified Numerov method applied with enhanced accuracy in two dimensions can be derived as follows:

$$\psi_{i+1,j+1} + \psi_{i+1,j-1} + \psi_{i-1,j+1} + \psi_{i-1,j-1} - 4\psi_{i,j} = 2h^2 f_{i,j}\psi_{i,j} + 4 \sum_{k=2}^n \frac{h^{2k}}{(2k)!} \left(\sum_{l=0}^k \frac{(2k)!}{(2k-2l)!(2l)!} \frac{\partial^{2k}\psi}{\partial x^{2k-2l}\partial y^{2l}} \right) + O(h^{2n+2}). \quad (4)$$

As illustrated by this equation, it's clear that accuracy can be tailored to the desired degree by adjusting the value of n . However, it's important to note that increasing n to achieve higher accuracy also results in a greater number of diagonals in the matrix that needs to be solved. Consequently, this leads to an increase in processing time and greater system resource requirements. Therefore, considering

these requirements, it is a more practical approach to determine an optimal value for n rather than pursuing extremely high accuracy.

In this study, calculations were conducted with $O(h^6)$ accuracy by selecting $n = 3$. When $n = 3$ is chosen, Equation 4. transforms into the following forms:

$$2f_{i,j}\psi_{i,j} = \frac{\psi_{i+1,j+1} + \psi_{i+1,j-1} + \psi_{i-1,j+1} + \psi_{i-1,j-1} - 4\psi_{i,j}}{h^2} - \frac{4h^2}{4!} \left(\frac{\partial^4 \psi}{\partial x^4} + 6 \frac{\partial^4 \psi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \psi}{\partial y^4} \right) - \frac{4h^4}{6!} \left(\frac{\partial^6 \psi}{\partial x^6} + 15 \frac{\partial^6 \psi}{\partial x^4 \partial y^2} + 15 \frac{\partial^6 \psi}{\partial x^2 \partial y^4} + \frac{\partial^6 \psi}{\partial y^6} \right) + O(h^6). \tag{5}$$

The issue of generally needing a dense matrix solution for the multiplication of matrices $\mathbb{B}^{-1}\mathbb{A}$ can be resolved by implementing the sparse Numerov method (Kuenzer et al., 2016). When the sparse Numerov method is employed, the eigenvalue equation takes the following form (Pillai et al., 2012):

$$(\mathbb{A} + \mathbb{V})\psi = \mathbb{H}\psi = E\psi \tag{6}$$

Here, matrices \mathbb{A} and \mathbb{V} possess the characteristics of being symmetric and sparse matrices, leading to matrix \mathbb{H} also acquiring symmetry and sparsity. Only the main diagonal of the potential matrix \mathbb{V} contains non-zero values, while all other entries are zeros. As a result, it exclusively influences only the main diagonal of the solution matrix in its entirety, preserving its symmetry. As previously mentioned, solving this eigenvalue problem becomes significantly faster and requires fewer system resources when utilizing specialized sparse matrix algorithms.

Taking into account all the provided information, the initial step involves applying finite difference expressions to Equation 5., which subsequently leads to the generation of the necessary matrix, \mathbb{A} , for the solution. As indicated by Equation 5., the expansion of fourth derivatives with $O(h^4)$ accuracy and sixth derivatives with $O(h^2)$ accuracy leads to the overall equation possessing $O(h^6)$ accuracy. Upon expanding all derivatives using finite difference methods and aggregating their contributions, the resulting 2D-stencil is as follows:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_{i,j} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2h^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 \\ 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 \\ \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} \\ 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{7}$$

The right side of Equation 7. represents the main matrix necessary for solving the 2D Schrödinger equation. Within each row or column of the stencil lies the diagonals of distinct block matrices, collectively forming the main matrix. When considering symmetric matrices as one, it becomes evident that four distinct block matrices must be constructed to compose the main matrix. For instance if the problem is presumed to be resolved on an $M \times N$ grid, it is imperative to establish four distinct block matrices, each of $M \times N$ dimensions. As an example for a 10×10 grid problem, the block matrices established are as follows:

Efficient Energy Level Calculations in InP 2D-Quantum Box with Two Distinct Potentials Using the Sparse Numerov Method

$$\begin{aligned}
 A = & \begin{pmatrix} -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{45} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} & -\frac{41}{120} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} & \frac{19}{6} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & -\frac{41}{120} & \frac{19}{6} & -\frac{401}{36} \end{pmatrix} \\
 B = & \begin{pmatrix} \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} & \frac{1}{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} & -\frac{1}{9} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{36} & -\frac{1}{9} & \frac{19}{6} \end{pmatrix} \\
 C = & \begin{pmatrix} -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} & -\frac{1}{144} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} & \frac{1}{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{144} & \frac{1}{36} & -\frac{41}{120} \end{pmatrix} \\
 D = & \begin{pmatrix} \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{45} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Upon scrutinizing the resulting block matrices, it becomes apparent that each of them exhibits symmetry, with only the diagonals in proximity to the main diagonal being populated.

In the second step essential for solving the problem, these block matrices need to be amalgamated to form the main matrix. For an $M \times N$ grid, the size of the main matrix formed is $(M \times N) \times (M \times N)$. If each of the aforementioned block matrices is regarded as a diagonal of the main matrix, matrix A constitutes the main diagonal, matrix B constitutes the immediate upper and lower diagonals, and matrices C and D form the subsequent upper and lower diagonals. The schematic representation of the main matrix, constructed by adhering to these steps, is as follows:

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{A} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{A} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{A} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{A} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{A} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{A} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{D} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{C} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{B} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \mathbf{A} & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

In the final step, the potential matrix V , with dimensions $M \times N$ for the 2D Schrödinger equation, is generated and added to the matrix A to produce the matrix H . By solving the eigenvalue problem for H , the energy levels of the 2D system and their corresponding wave functions can be determined.

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, InP has been considered as the material of the 2D quantum box, and eigenvalue solutions have been obtained using the sparse Numerov method. InP is characterized by high carrier mobility and low toxicity, making InP-based applications more reliable and promising as a future alternative to Cd-based applications (Zhang et al., 2019; Chen et al., 2020). In addition, with its large absorption coefficient and tunable emission from the visible to the near-infrared region, different nano-sized InP quantum structures (dot/wire/disk) can be used in many areas such as quantum LEDs (Won et al., 2019), quantum dot/dash lasers (Liu et al., 2023), quantum sensing applications (Chang et al., 2023) and etc (Liang et al., 2022).

Throughout the calculations, atomic units have been employed, where fundamental constants such as charge, bare mass, and Planck's constant have all been set to unity, i.e., $e = m_0 = \hbar = 1$, for simplicity. In these atomic units, with InP as the reference material, the atomic Bohr radius of the structure has been determined as $1a_0 \cong 82.7 \text{ \AA}$, and the effective Rydberg energy has been found to be $1Ry \cong 7.0 \text{ meV}$. The effective mass of the electron in InP has been taken as $0.08 m_0$. The step size used in the calculations has been set to 0.01. To clarify, when referring to a 100×100 grid, it indicates that the structure spans dimensions of $1a_0$ in both the x and y directions.

The initial step involved the calculation of energy levels for a structure with an infinite potential, as described in Equation 8. The primary objective was to assess the variance in precision between computations conducted at accuracy levels of $O(h^4)$ and $O(h^6)$. Calculating with infinite potential has been chosen because it offers a more straightforward analysis of energy levels and has provided reliable data for comparing numerical results.

$$V(x, y) = \begin{cases} 0, & x, y < x_{max}, y_{max} \\ \infty, & x, y \geq x_{max}, y_{max} \end{cases} \quad (8)$$

In Table 1., the calculation results for the 2D InP quantum box with infinite potential are presented. The table includes CPU time, memory utilization by the main matrix, and ground state energies for both $O(h^4)$ and $O(h^6)$ accuracy levels, categorized by various grid sizes. The last column of the table provides analytical calculation results for the ground state energy levels of a structure with the same grid dimensions. As observed in the table, there is a noticeable difference in ground state energy levels between $O(h^4)$ and $O(h^6)$ accuracy levels in small grid sizes. Additionally, these energy levels, calculated with the sparse Numerov method, appear to deviate somewhat from the analytical values at small grid sizes. However, as the grid sizes increase, the difference in energy levels $O(h^4)$ and $O(h^6)$ accuracy decreases significantly. They gradually converge to each other and to the analytical values.

Table 1. Comparison of the CPU times, matrices sizes and ground state energy levels

N Grid	$O(h^4)$			$O(h^6)$			R. Energy (meV)
	CPU Time (s)	M. Size (kbytes)	GS Energy (meV)	CPU Time (s)	M. Size (kbytes)	GS Energy (meV)	
50 × 50	2.24	175.23	527.98	5.36	551.49	532.25	550.02
100 × 100	16.35	710.43	134.68	70.33	2262.69	135.21	137.51
150 × 150	53.24	1605.63	60.26	259.98	5133.89	60.42	61.11
200 × 200	164.63	2860.83	34.01	690.17	9165.09	34.08	34.38
250 × 250	426.45	4476.03	21.81	1634.31	14356.30	21.84	22.00
300 × 300	900.56	6451.23	15.17	3378.67	20707.50	15.19	15.28
350 × 350	1670.92	8786.43	11.15	5475.33	28218.70	11.17	11.22
400 × 400	2392.66	11481.60	8.55	8875.11	36889.90	8.55	8.59

On the other hand, in terms of CPU time comparisons, it becomes evident that calculations performed with $O(h^6)$ accuracy demand roughly four times more CPU time compared to calculations conducted with $O(h^4)$ accuracy. Moreover, as the grid size increases, CPU time exhibits a rapid increase. A similar pattern is observed in the memory usage attributed to the main matrix established for eigenvalue calculations. Specifically, calculations executed with $O(h^6)$ accuracy result in approximately 3.2 times more memory consumption compared to those performed with $O(h^4)$ accuracy. Based on these findings, it can be concluded that achieving $O(h^6)$ accuracy in ground state energy level calculations may not be necessary, particularly when dealing with larger structures, as it entails increased CPU time and memory usage.

In this study, power-exponential potential as described in Equation 9. (Ciurla et al., 2002) has been employed. Calculations have been performed using this 2D potential, considering different grid sizes and k parameters with $O(h^6)$ accuracy, and the results have been subsequently compared and analyzed.

$$V(r) = V_0 * (1 - e^{(-r/R_{max})k}). \quad (9)$$

Here, a bare InP quantum box is considered and the effect of the power-exponential potential on the energy levels at higher values of k is observed. To facilitate this investigation, V_0 has been set at 2.72 eV. R_{max} has been defined as the edge length of the 2D quantum box, and r being determined as $r = \sqrt{x^2 + y^2}$.

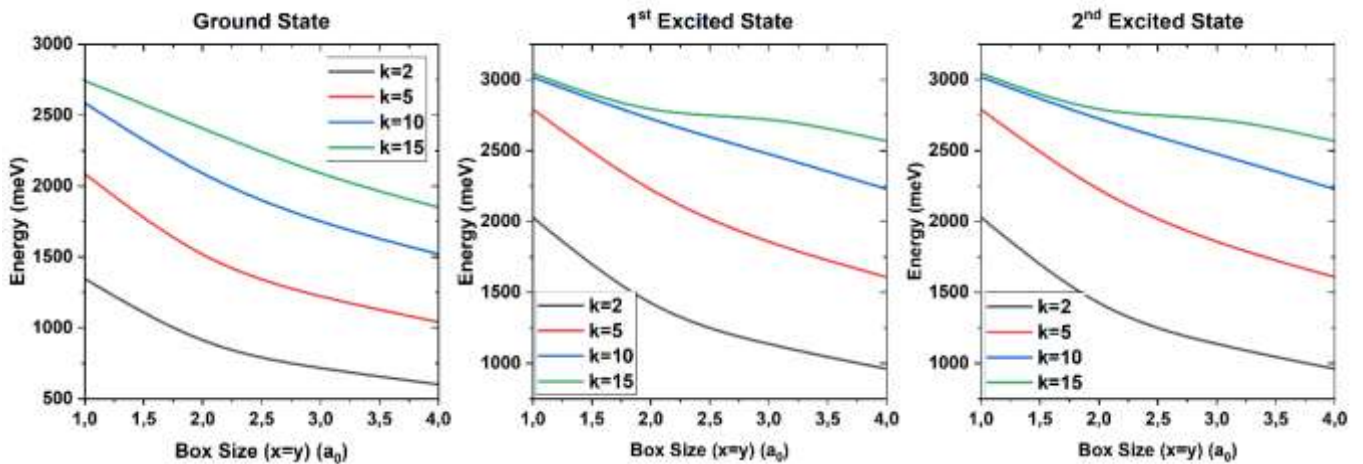


Figure 1. The ground state, 1st excited state and 2nd excited state energies of the 2D Quantum Box are presented as a function of the side length of the box for various values of the parameter k . These calculations were conducted with the assumption that the side lengths in both the x and y directions are equal ($x = y$)

Figure 1. illustrates the variation in energy levels for the ground state, 1st excited state, and 2nd excited state of the 2D quantum box as a function of the box size for different values of the parameter k . As expected, an increase in the size of the 2D box leads to a decrease in all energy levels. Furthermore, the figure clearly demonstrates that as the value of k increases, the energy levels also increase. According to Equation 9., this behavior can be attributed to the fact that with an increase in k , the potential V reaches its maximum, V_0 over a much shorter distance. Consequently, the confinement well, where the electron is localized, becomes narrower, resulting in an increase in energy levels. Figure 2. provides a visual representation of the potential changes with respect to varying values of k .

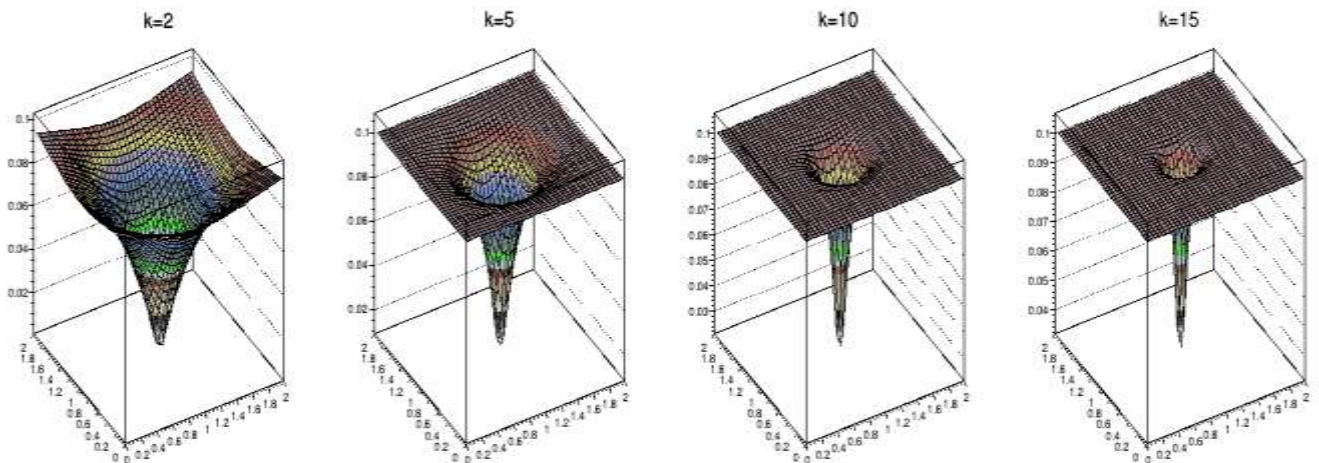


Figure 2. Schematic illustration depicting the variation in potential concerning the parameter k

Another noteworthy observation in Figure 1. is that, with increasing k , especially in smaller box sizes, the energy levels surpass the V_0 limiting potential, transitioning to free-state energy levels. This transition occurred for ground state energies only at $k = 15$ when the box dimensions were $1a_0 \times 1a_0$, as clearly depicted in the graph. For the 1st and 2nd excited states, which are degenerate as expected in the 2D box, such transitions are more common, given that these energy levels are higher than the ground state. As illustrated in Figure 1., the V_0 potential was exceeded at $k = 5, 10, 15$ in the $1a_0 \times 1a_0$ box dimensions, and at $k = 15$ in the $2a_0 \times 2a_0$ box dimensions. The k parameter for this potential can be considered an effective tool for manipulating energy levels and controlling confinement in the system.

CONCLUSION

In conclusion, the results demonstrate that the sparse Numerov method provides sound and valid results for both potentials, thus confirming its applicability to 2D quantum nanostructures. This approach streamlines the analysis of larger structures by maintaining symmetry and facilitating sparse matrix solutions, consequently reducing the considerable burden on CPU and memory resources. However, it's crucial to note the observed deviation in energy levels, particularly noticeable in calculations involving small-sized structures with infinite potential. It appears that achieving higher accuracy levels is necessary for low-dimensional nanostructures in terms of computational precision.

REFERENCES

- Chang, J., Gao, J., Esmail Zadeh, I., Elshaari, A. W., & Zwiller, V. (2023). Nanowire-based integrated photonics for quantum information and quantum sensing. *Nanophotonics*, 12(3), 339-358.
- Chen, B., Li, D., & Wang, F. (2020). InP quantum dots: synthesis and lighting applications. *Small*, 16(32), 2002454.
- Ciurla, M., Adamowski, J., Szafran, B., & Bednarek, S. (2002). Modelling of confinement potentials in quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 15(4), 261-268.
- Dongjiao, T., Ye, Y., & Dewanto, M. A. (2014). Generalized Matrix Numerov Solutions to the Schrödinger Equation. *Bachelor's thesis, National University of Singapore, Singapore*.
- Ed-Dahmouny, A., Zeiri, N., Fakkahi, A., Arraoui, R., Jaouane, M., Sali, A., ... & Duque, C. A. (2023). Impurity photo-ionization cross section and stark shift of ground and two low-lying excited electron-states in a core/shell ellipsoidal quantum dot. *Chemical Physics Letters*, 812, 140251.
- Gamper, J., Kluibenschedl, F., Weiss, A. K., & Hofer, T. S. (2023). Accessing Position Space Wave Functions in Band Structure Calculations of Periodic Systems— A Generalized, Adapted Numerov Implementation for One-, Two-, and Three-Dimensional Quantum Problems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14(33), 7395-7403.
- Graen, T., & Grubmüller, H. (2016). NuSol—Numerical solver for the 3D stationary nuclear Schrödinger equation. *Computer Physics Communications*, 198, 169-178.
- Hu, L., & Mandelis, A. (2021). Advanced characterization methods of carrier transport in quantum dot photovoltaic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 129(9).
- Jiang, W., Low, B. Q. L., Long, R., Low, J., Loh, H., Tang, K. Y., ... & Ye, E. (2023). Active site engineering on plasmonic nanostructures for efficient photocatalysis. *ACS nano*, 17(5), 4193-4229.
- Killingbeck, J. (1987). Shooting methods for the Schrodinger equation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 20(6), 1411.
- Kuenzer, U., Sorarù, J. A., & Hofer, T. S. (2016). Pushing the limit for the grid-based treatment of Schrödinger's equation: a sparse Numerov approach for one, two and three dimensional quantum problems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(46), 31521-31533.
- Koch, O., Kreuzer, W., & Scrinzi, A. (2006). Approximation of the time-dependent electronic Schrödinger equation by MCTDHF. *Applied mathematics and computation*, 173(2), 960-976.
- Li, J., Liu, X., Wan, L., Qin, X., Hu, W., & Yang, J. (2022). Mixed magnetic edge states in graphene quantum dots. *Multifunctional Materials*, 5(1), 014001.
- Liang, K., Wang, R., Huo, B., Ren, H., Li, D., Wang, Y., ... & Zhu, B. (2022). Fully printed optoelectronic synaptic transistors based on quantum dot–metal oxide semiconductor heterojunctions. *ACS nano*, 16(6), 8651-8661.

- Liu, G., Poole, P. J., Lu, Z., Liu, J., Song, C. Y., Mao, Y., & Barrios, P. (2023). Mode-Locking and Noise Characteristics of InAs/InP Quantum Dash/Dot Lasers. *Journal of Lightwave Technology*, 41(13), 4262-4270.
- Lu, P., Lu, M., Zhang, F., Qin, F., Sun, S., Zhang, Y., ... & Bai, X. (2023). Bright and spectrally stable pure-red CsPb (Br/I) 3 quantum dot LEDs realized by synchronous device structure and ligand engineering. *Nano Energy*, 108, 108208.
- Pillai, M., Goglio, J., & Walker, T. G. (2012). Matrix Numerov method for solving Schrödinger's equation. *American Journal of Physics*, 80(11), 1017-1019.
- Rafailov, E. U., Cataluna, M. A., & Sibbett, W. (2007). Mode-locked quantum-dot lasers. *Nature photonics*, 1(7), 395-401.
- Sanderson, C., & Curtin, R. (2016). Armadillo: a template-based C++ library for linear algebra. *Journal of Open Source Software*, 1(2), 26.
- Sanderson, C., & Curtin, R. (2018). A user-friendly hybrid sparse matrix class in C++. In *Mathematical Software-ICMS 2018: 6th International Conference, South Bend, IN, USA, July 24-27, 2018, Proceedings 6* (pp. 422-430). Springer International Publishing.
- Terada, S., Ueda, H., Ono, T., & Saitow, K. I. (2022). Orange-red Si quantum dot LEDs from recycled rice husks. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(5), 1765-1776.
- Wang, K., Xu, G., Gao, F., Liu, H., Ma, R. L., Zhang, X., ... & Guo, G. P. (2022). Ultrafast coherent control of a hole spin qubit in a germanium quantum dot. *Nature Communications*, 13(1), 206.
- Wang, X., Xu, L., Ge, S., Foong, S. Y., Liew, R. K., Chong, W. W. F., ... & Huang, R. (2023). Biomass-based carbon quantum dots for polycrystalline silicon solar cells with enhanced photovoltaic performance. *Energy*, 274, 127354.
- Won, Y. H., Cho, O., Kim, T., Chung, D. Y., Kim, T., Chung, H., ... & Jang, E. (2019). Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes. *Nature*, 575(7784), 634-638.
- Yadav, A., Chichkov, N. B., Avrutin, E. A., Gorodetsky, A., & Rafailov, E. U. (2023). Edge emitting mode-locked quantum dot lasers. *Progress in Quantum Electronics*, 100451.
- Zhang, H., Hu, N., Zeng, Z., Lin, Q., Zhang, F., Tang, A., ... & Du, Z. (2019). High-efficiency green InP quantum dot-based electroluminescent device comprising thick-shell quantum dots. *Advanced Optical Materials*, 7(7), 1801602.

To Cite: Bayrakdar, A. (2024). Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 219-230.

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

Alpaslan BAYRAKDAR

Highlights:

- Molecular structure was optimized by computational methods
- Anti- Leishmaniasis activities of methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate was investigated
- Drug-likeness properties were investigated

Keywords:

- Anti-Leishmaniasis
- DFT
- Hirshfeld surface analysis
- Drug-likeness
- Molecular docking

ABSTRACT:

Leishmaniasis is a disease caused by different species of the leishmania parasite, transmitted through the sandfly, within the group of protozoa. According to the World Health Organization, leishmaniasis is one of the most encountered seven tropical diseases. Trypanothione reductase is a vital enzyme for the parasite. This has made Trypanothione reductase a potential target in the treatment of leishmaniasis. The limitations of current therapeutic options and the high cost have increased the motivation for research on the inhibition of Trypanothione reductase. In this study, the structural and electronic properties of the newly synthesized compound methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate were calculated using DFT/B3LYP and 6-311++G(d,p) basis set. The calculated structural parameters were found to be highly compatible when compared with experimental studies. The crystal packing of the compound was examined through the Hirshfeld surface analysis method. When the potential of the compound to be used as a drug was evaluated using Lipinski criteria, no hindrance to its use in living organisms was found. As the crystal structure of the enzyme was unknown, homology modeling was performed. Finally, in the molecular docking study, the interaction mechanisms of the compound mentioned in the title and the compound clomipramine used as a control in the receptor's active site were examined. The results revealed that the compound mentioned in the title demonstrated a better potential compared to the control compound.

INTRODUCTION

Parasites are organisms that live dependent on a host and cause harm to the host's structure. Each parasite spreads and causes harm in its unique way. Leishmaniasis is a disease transmitted through sand fly and caused by protozoan parasites. It is seen in animals and humans, and it has three main forms: visceral, cutaneous, and mucocutaneous. The cutaneous form, which causes skin infections, is the most common. At first the cutaneous looks like a pimple on the skin, but it gradually grows and forms lesions on the skin. Later, the lesions ulcerate and become covered with a firmly adherent crust. (Nagle et al., 2014).

Millions of people worldwide are infected with leishmaniasis every year (Rodrigues, Juliany Cola Fernandes et al., 2013). Although there is currently no definitive treatment for leishmaniasis, chemotherapeutic agents such as pentavalent antimony, Amphotericin B, Liposomal amphotericin B, Miltefosine, Paromomycin and Pentamidins are widely used (Sundar and Chakravarty, 2013; Mohapatra, 2014). The high cost of these drugs, difficulties in their use and the development of drug resistance have led people to seek alternative solutions for the treatment of leishmaniasis (Pourmohammadi et al., 2011; Kazemi-Rad et al., 2013).

In this regard, while some scientists have been synthesizing new synthetic drugs that could be effective in treatment, others have been searching for treatment solutions with phytochemicals due to the side effects of synthetic drugs (Pal et al., 2023). In the fight against the disease, the aim is to halt important biological processes of the parasite by focusing on targets that play a significant role in the survival, development, or spread of the parasite. One of the important enzymes in the vital activities of leishmania protozoa is Trypanothione reductase (TR) enzyme. This situation makes the TR enzyme a therapeutic target for the treatment of leishmania parasites. It is known from the literature that a compound with antidepressant effects, clomipramine, inhibits the TR enzyme. On the other hand, studies have led to reservations about this treatment due to its psychotropic activity. This has motivated scientists to work on new drugs without side effects.

The anti-leishmania compounds that can be obtained by using coumarins in the scaffold can also eliminate the aforementioned disadvantages of synthetic anti-leishmania drugs. For this purpose, Hollauer et al. synthesized the compound 2-(2-oxo-2H-chromen-4-yl-amino)-benzoate, which is a coumarin derivative and has the potential to cause anti-leishmania (Hollauer et al., 2023). Coumarins are bioactive compounds belonging to the lactone class with a versatile structural backbone that is commonly found in vascular plants and can be isolated from natural sources (Hollauer et al., 2023). Coumarins have widespread use in many syntheses, as they contain an aromatic ring that can promote hydrophobic interactions and a lactone group that acts as a hydrogen bond acceptor with receptors (Yildirim et al., 2023).

Here, the structural, spectroscopic and electronic properties of the newly synthesized methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate compound with anti-leishmaniasis potential by Hollauer et al. have been calculated theoretically using the DFT method and compared with the experimental data in the literature. In the second step, drug-likeness properties were investigated for the title molecule and its drug potential was evaluated. In the third step, Hirshfeld surface analysis was performed to investigate the crystal structure and interactions of the molecule. Finally, a docking study focusing on the binding site of FAD (Flavin Adenine Dinucleotide), a natural ligand of TR, located in the active site cavity of TR was performed. In the molecular docking study, the docking mechanism of the title compound, a

new drug candidate, was analyzed with the help of a molecular docking study in comparison with clomipramine, the reference inhibitor of TR.

MATERIALS AND METHODS

Computational Methods

The molecular structure corresponding to the ground state of the title molecule, HOMO-LUMO molecular orbital analyses and ESP surface map were performed by means of GAUSSIAN09 software (Frisch et al., 2008). Quantum chemical calculations were performed using the DFT method, which is an effective method for calculating the structural spectroscopic and electronic properties of organic molecules, and the Becke-3-Parameter-hybrid model of Lee-Yang-Parr (B3LYP) (Becke, 1992) functional and the 6-311G(d,p) basis set. The data obtained from the theoretical calculation were analyzed using GaussView 6 molecular imaging software (Dennington et al., 2009). GaussSum 3.0 was also used to obtain density of states (TDOS or DOS) and partial density of states (PDOS) spectra (O'boyle et al., 2008). Drug-likeness characterization was performed through the open access SwissADME web tool (Daina et al., 2017). Homology modeling to generate the 3D structure of TR was performed with the help of Swissmodel open access web tool (Arnold et al., 2006; Waterhouse et al., 2018). Molecular docking study was performed with the help of UCSF Chimera and Autodock Vina software (Butt et al., 2020). The results of the molecular docking study were analyzed with UCSF Chimera and BIOVIA Discovery Studio Visualizer (Systèmes and BIOVIA, 2020). Hirshfeld Surface Analysis of the molecule was performed using Crystal Explorer 17 (Mackenzie et al., 2017).

RESULTS AND DISCUSSION

Molecular Structure

According to the laws of thermodynamics, all systems tend to move towards a stable state (the state of lowest energy). The geometry of the ground state corresponding to the fundamental energy state of a molecule is crucial in determining the chemical reactivity of the molecule. Therefore, an optimization process was performed using the DFT/B3LYP function and the 6-311++G(d,p) basis set with Gaussian-09W to accurately calculate the properties of the title compound mentioned in the title before conducting the characterization studies. The optimized molecular structure of methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino)benzoate is presented in Figure 1(a).

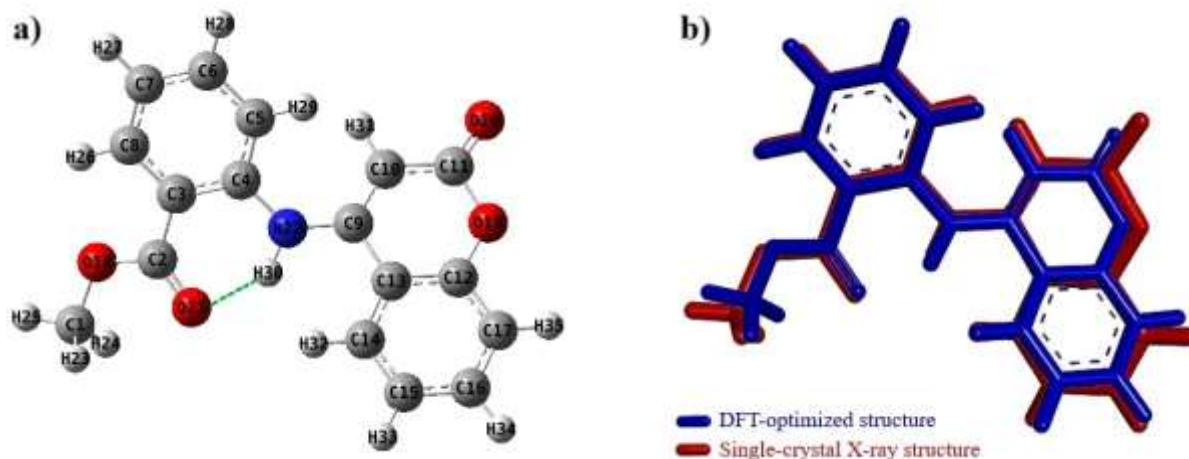


Figure 1. a) Optimized structure of the title compound, b) Superposition of the single crystal X-ray structure (red) with the optimized structure of the title compound (blue) using the DFT method

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

The superposition of the molecular conformations of the title compound, theoretically calculated (in blue) and determined by single-crystal X-ray analysis (in red), shows an excellent match (Figure 1(b)). Furthermore, the comparison between the theoretically calculated values and experimental data is provided in Table 1.

The correlations (R^2) between the experimental and theoretical parameters given in Table 1 were calculated as 0.9902 and 0.9182 for bond lengths and bond angles, respectively. This agreement supports the superposition results provided in Figure 1(b). The discrepancies between the experimental and calculated structural parameters in Table 1 may arise from the calculation being performed in the gas phase and on a single molecule. When the optimized structure was carefully examined, it was clearly seen from Figure 1a that an intramolecular hydrogen bond was formed between O21 and H30.

Table 1. Experimental and calculated geometric parameters of the title compound

Bond lengths (Å)	Cal.	Exp.*	Bond lengths (Å)	Cal.	Exp.*	Bond angles (°)	Cal.	Exp.*
C1-O18	1.44	1.44	C15-H33	1.08	0.93	C7-C6-H28	120.10	119.52
C1-H23	1.09	0.96	C16-C17	1.39	1.36	C11-C10-H31	114.55	118.73
C1-H24	1.09	0.96	C16-H34	1.08	0.93	C10-C11-O19	116.51	117.79
C1-H25	1.09	0.96	C17-H35	1.08	0.93	C10-C11-O20	126.26	126.24
C2-C3	1.48	1.48	O21-H30	1.83	1.92	O19-C11-O20	117.23	115.97
C2-O18	1.34	1.32				C13-C12-C17	121.25	122.35
C2-O21	1.22	1.20	Bond angles (°)	Cal.	Exp.*	C13-C12-O19	122.36	121.36
C3-C4	1.42	1.41	O18-C1-H23	110.42	109.52	C17-C12-O19	116.40	116.29
C3-C8	1.40	1.39	O18-C1-H24	110.39	109.52	C9-C13-C12	117.52	118.06
C4-C5	1.41	1.39	O18-C1-H25	105.22	109.53	C9-C13-C14	124.53	125.43
C4-N22	1.39	1.39	H23-C1-H24	109.34	109.42	C12-C13-C14	117.96	116.46
C5-C6	1.39	1.36	H23-C1-H25	110.72	109.42	C13-C14-C15	121.02	122.03
C5-H29	1.08	0.93	H24-C1-H25	110.71	109.42	C13-C14-H32	120.14	118.95
C6-C7	1.40	1.37	C3-C2-O18	113.29	112.28	C15-C14-H32	118.84	119.03
C6-H28	1.08	0.93	C3-C2-O21	125.13	125.19	C14-C15-C16	119.94	119.43
C7-C8	1.38	1.36	O18-C2-O21	121.58	122.53	C14-C15-H33	119.83	120.29
C7-H27	1.08	0.93	C2-C3-C4	121.09	121.04	C16-C15-H33	120.23	120.27
C8-H26	1.08	0.93	C2-C3-C8	119.56	120.11	C15-C16-C17	120.27	120.36
C9-C10	1.37	1.35	C4-C3-C8	119.33	118.83	C15-C16-H34	120.10	119.86
C9-C13	1.46	1.45	C3-C4-C5	118.29	118.61	C17-C16-H34	119.63	119.78
C9-N22	1.38	1.35	C3-C4-N22	119.79	119.11	C4-N22-H30	112.56	113.70
C10-C11	1.44	1.41	C5-C4-N22	121.84	122.16	C9-N22-H30	116.47	114.05
C10-H31	1.08	0.93	C4-C5-C6	120.99	120.45	C6-C7-C8	118.97	119.49
C11-O19	1.40	1.37	C4-C5-H29	119.46	119.79	C6-C7-H27	120.66	120.30
C11-O20	1.21	1.20	C6-C5-H29	119.52	119.76	C8-C7-H27	120.36	120.22
C12-C13	1.41	1.39	C5-C6-C7	120.88	121.07	C3-C8-C7	121.50	121.40
C12-C17	1.40	1.37	C12-C17-C16	119.57	119.36	C3-C8-H26	118.26	119.28
C12-O19	1.36	1.37	C12-C17-H35	118.49	120.27	C7-C8-H26	120.23	119.32
C13-C14	1.41	1.39	C16-C17-H35	121.94	120.38	C10-C9-C13	118.58	118.60
C14-C15	1.39	1.36	C1-O18-C2	116.27	116.21	C10-C9-N22	124.83	125.88
C14-H32	1.08	0.93	C11-O19-C12	121.98	121.41	C13-C9-N22	116.57	115.46
C15-C16	1.40	1.38	C4-N22-C9	129.68	130.88	C9-C10-C11	123.05	122.65
N22-H30	1.02	0.84	C5-C6-H28	119.02	119.42	C9-C10-H31	122.33	118.61

* Taken from ref (Hollauer et al., 2023)

HOMO-LUMO Analysis

The HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) represents the molecule's ability to donate electrons, while the LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) represents the molecule's ability to accept electrons. HOMO and LUMO orbitals are two key orbitals critical in characterizing the chemical, biological, and physical properties of molecules, predicting how molecular interactions and reactions can occur. The difference in energy between the HOMO and LUMO orbitals (ΔE) provides crucial

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

information about the molecule's stability. A molecule with a large HOMO-LUMO energy gap is stable and less reactive, whereas a molecule with a small HOMO-LUMO energy gap is reactive (Fleming, 1976).

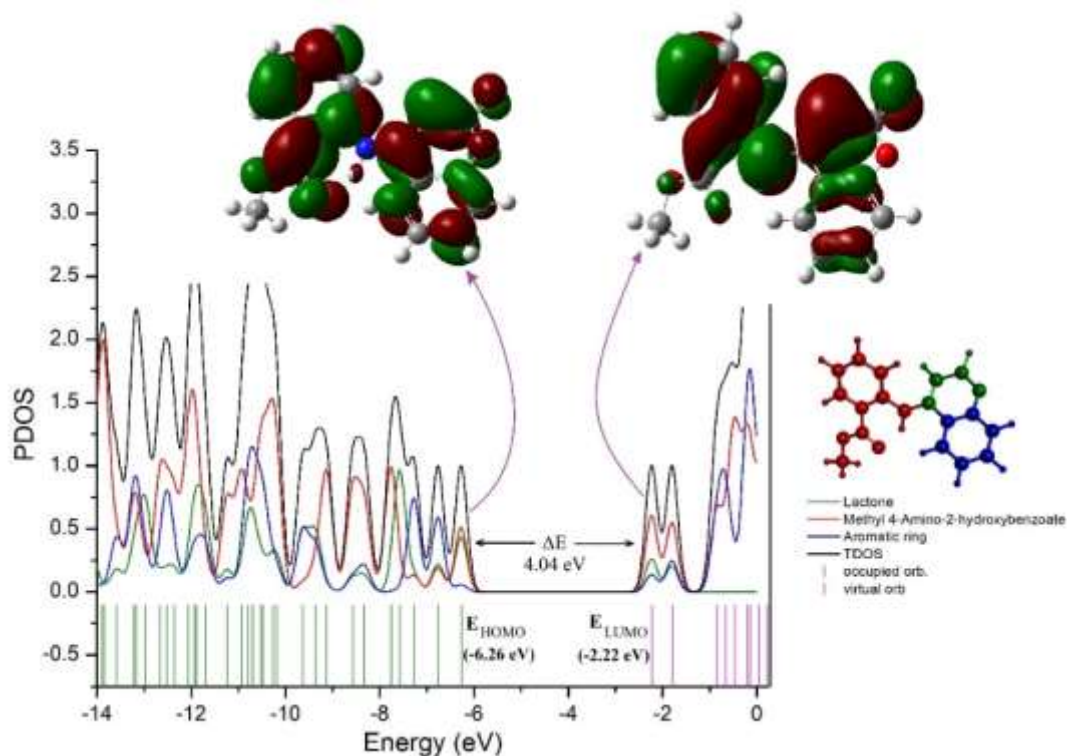


Figure 2. Calculated 3D shapes of HOMO-LUMO orbitals and PDOS plots showing contributions from functional groups to molecular orbitals

In addition, the HOMO and LUMO energies, also called frontier orbitals, are used to calculate the chemical reactivity descriptor values of molecules such as chemical hardness (η), chemical softness (S), electron affinity (A), chemical potential (μ), global electrophilicity index (ω) and ionization energy (I) (Koopmans, 1934). The HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) energies and energy band gap (ΔE) of the title compound were determined using DFT calculations with the B3LYP/6-311++ G(d,p) basis set in the gas phase.

3D plot of the title compound representing the localization of the calculated HOMO and LUMO orbitals on the molecule are shown in Figure 2. Also, the chemical reactivity descriptors calculated using frontier molecular orbitals are listed in Table 2. The orbitals near the boundary region may have semi-degenerate energy levels. Therefore, evaluating only the HOMO and LUMO as the frontier orbitals might not be accurate (AlRabiah et al., 2017). Density of state spectra (DOS) more precisely describe the electron contributions to the HOMO and LUMO bands (Rijal et al., 2022). The composition of molecular orbitals in certain energy ranges can be interpreted by TDOS spectra.

Table 2. The calculated reactivity indices for methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-yl-amino)-benzoate

ΔE_{HOMO} (eV)	-6.26	χ (eV)	4.24
ΔE_{LUMO} (eV)	-2.22	η (eV)	2.02
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	4.04	S (1/eV)	0.25
I (eV)	6.26	μ (eV)	-4.24
A (eV)	2.22	ω (1/eV)	18.20

On the other hand, the contributions to each molecular orbital from different groups of the compound can be elucidated by studying the piecewise density of state spectrum PDOS. For these reasons, TDOS and PDOS spectra for the title compound were obtained with the help of GaussSum 3.0 program to see the contributions from groups Lactone, methyl 4-amino-2-hydroxybenzoate and Aromatic ring to the HOMO and LUMO orbitals (Figure 2). The PDOS study results showed that the contributions to the LUMO orbital from lactone, methyl 4-amino-2-hydroxybenzoate and aromatic ring groups were 26%, 60% and 14%, respectively, while the contributions to the HOMO orbital from lactone, methyl 4-amino-2-hydroxybenzoate and aromatic ring groups were 43%, 51% and 6%, respectively.

MEP Analysis

Molecular electrostatic potential (MEP) analysis is analyzed with 3D maps where the molecular surface is represented by different colors according to the electron density of different regions of the molecule. On the map, the electrostatic potential is ordered as red < green < blue (Parr and Pearson, 1983). MEP analyses provide important information about the chemical reactivity of the molecule by evaluating potential sites on the molecule for electrophilic and nucleophilic attacks. The blue color representing the positive regions on the MEP represents the region most prone to nucleophile attack, while the red color representing the negative regions represents the regions prone to electrophilic attack. The green colored regions represent neutral regions. (Xu, Huifang et al., 2017; Politzer and Murray, 2018).

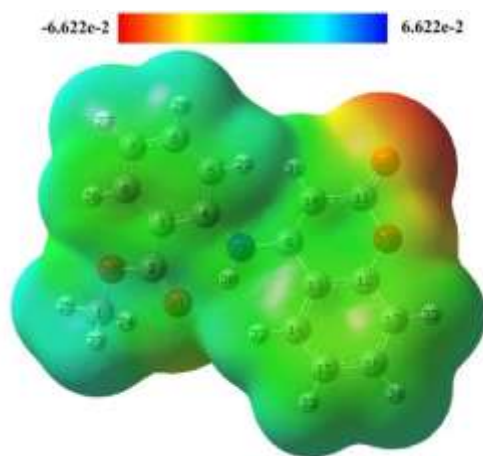


Figure 3. Three-dimensional surface of the molecular electrostatic potential of the title compound

The potential target sites of the title compound for electrophilic and nucleophilic attacks are calculated with the base set B3LYP/6-311++G(d,p) with the help of MEP analysis performed on the optimized structure and presented in Figure 3. The electrostatic potential distribution of the title compound on the surface was found to be in the range of $-6.622e-2$ to $6.622e-2$ a.u. As clearly seen in Figure 3, there is a negative electrostatic potential region around the oxygen atoms O20 and O19 (represented in red). Therefore, this region can be considered as a potential electrophilic attack site. On the other hand, it was determined by MEP analysis that the most prone to nucleophilic attack of the molecule mentioned in the title is the carbon and hydrogen atoms represented in blue on the surface.

Drug-Likeness Properties

Drug-likeness characteristics are a set of properties used to evaluate the chemical, physical and biological properties of new drug candidates compared to existing drugs or compounds. These properties

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

are important for selecting, optimizing and developing drug candidates in drug design and discovery processes. There are some criteria in the literature to be used in drug design. One of the most widely used of these criteria is a set of criteria proposed by Christopher A. Lipinski for use in drug design, known as the Lipinski rule of five. According to the Lipinski criteria, chemical structure limitations are defined; as ≤ 500 for molecular weights, ≤ 10 for hydrogen bond acceptor numbers, ≤ 5 for hydrogen bond donor numbers and lipophilicity of compounds ($\log P$ or $\text{clog } P$) ≤ 5 (Lipinski et al., 1997).

The drug-likeness properties of the title compound were investigated according to Lipinski's criteria with the help of the SwissADME web tool, which has an open access and user-friendly interface, and the relevant parameters are given in Table 3. As clearly seen in Table 3, there is no violation. Therefore, the absence of violation means that the title compound has the potential to be used as a drug in living organisms.

Table 3. Drug-likeness properties of the title compound according to Lipinsky's five criteria

Criteria	Accept range	Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-yl-amino)-benzoate	
		Calculated	Decision
Molecular mass (Da) (MW)	≤ 500	296.3	✓
Hydrogen bond donors (HBD)	≤ 5	1	✓
Hydrogen bond acceptors (HBA)	≤ 10	4	✓
LogP	≤ 5	2.4	✓

Hirshfeld Surface Analysis

Hirshfeld surface (HS) analysis is an analysis method used in the fields of molecular chemistry and crystallography and has many important applications. HS analysis is used to understand the molecular interactions and crystal properties of a compound with a solved crystal structure in the solid state. This analysis helps crystallographers to understand the details of the crystal structure. Non-covalent interactions are responsible for the packing of the crystal structure of the molecule. Therefore, HS analysis using Crystal Explorer to investigate these interactions is important for a better understanding of the structure. The HS, drawn on the dnorm, attempts to explain intermolecular interactions using a color scale of red, white and blue (McKinnon et al., 2007; Ashfaq et al., 2021). The red, white and blue colors on the color scale represent interatomic contacts where the interatomic distance is less than, equal to and greater than the sum of the Vander Waal radii, respectively. The HS of the title compound is shown in Figure 4(a). Figure 4(a), HS analysis reveals the formation of hydrogen bonding interactions between O atoms and H atoms in the molecule.

Figure 4(b)-(e) show the 2D fingerprint plot for all possible interactions with a contribution above 5% in the crystal packing of the title compound. The quantitative results of the Hirshfeld surface analysis for the title molecule were found to be 26.4%, 24.1% and 5.7% for $C \cdots H/H \cdots C$, $O \cdots H/H \cdots O$ and $C \cdots C$, respectively, for interactions with contribution above 5%. In 2D fingerprint plots, the values d_e and d_i represent the closest outer and inner distances (Å) from specific points on the HS contacts.

Homology Modelling

The crystal structure of TR has not been discovered yet. Therefore, the three-dimensional crystal structure of TR can be obtained using homology modeling, an analytical method used to understand similarities and evolutionary relationships between biological organisms (Zheng et al., 2005; Xu, W et al., 2007). High degree of sequence alignment is required for the success of homology modeling. The sequence of Layshmania's TR enzyme was retrieved from UniProt (<https://www.uniprot.org>) with the accession number Q4QJG7.

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

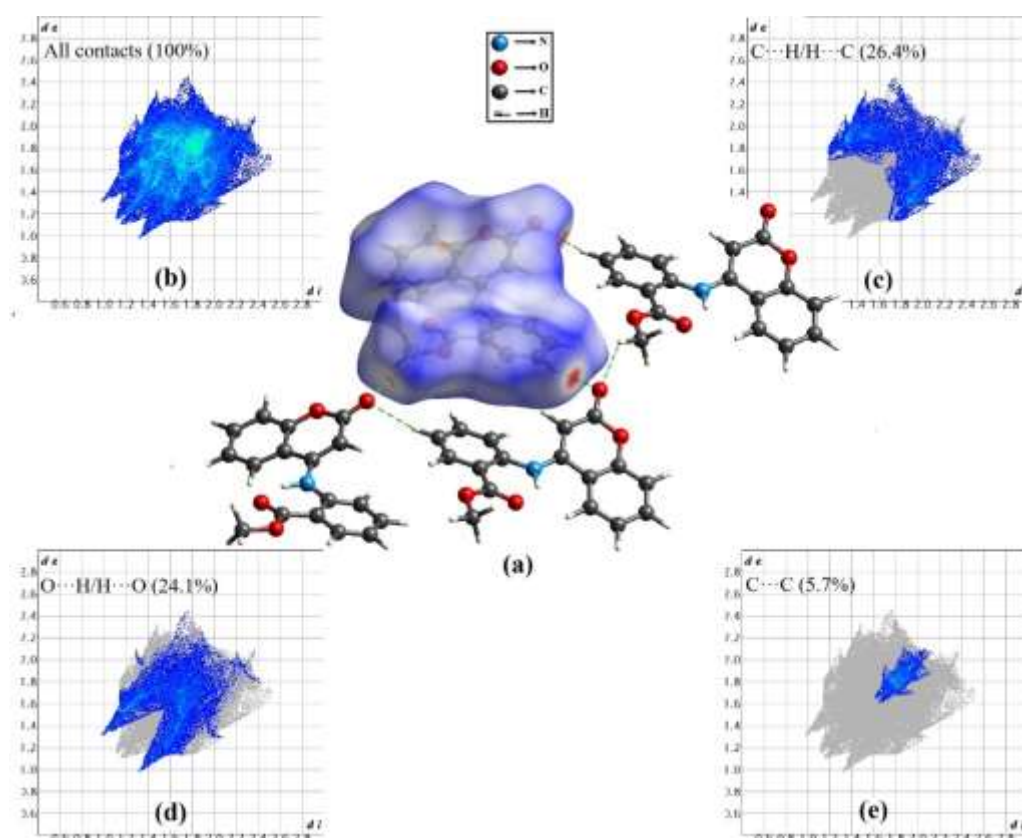


Figure 4. (a) View of the three-dimensional HS Analysis of the title compound, plotted over d_{norm} in the range from -0.2134 to 1.1066 a.u., (b) 2D fingerprint plot showing contributions from general contacts, (c) 2D fingerprint plot showing contributions from $C \cdots H/H \cdots C$ contacts, (d) 2D fingerprint plot showing contributions from $O \cdots H/H \cdots O$ contacts, (e) 2D fingerprint plot showing contributions from $C \cdots C$ contacts

This sequence was used in modeling the 3D crystal structure of TR through the Swiss Model. Stereochemical properties and structure validation of the structure obtained through homology modeling were carried out with the help of PROCHECK (Rafeeq et al.; Morris et al., 1992).

Molecular Docking Analysis

Using computational tools, one can analyze the binding regions of proteins and predict therapeutic targets based on factors such as druggability, accessibility, and the necessities for the survival of the parasite. The TR enzyme is one of the key therapeutic target enzymes of genetically and chemically validated leishmania species that maintains redox homeostasis for parasite survival (Rodrigues, Raquel F et al., 2012). In this study, the interaction mechanism of TR and the compound methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino)benzoate, which has the potential to be an inhibitor of TR, was elucidated through a molecular docking study. According to the result obtained by homology modeling for the TR enzyme, the receptor coded 2JK6 PDB was taken from the Protein Data Bank. The 3D molecular structure of the clomipramine compound to be used as a control was obtained from the PUBCHEM database. For the molecular docking study, proteins and ligands were prepared according to the procedures we followed in our previous studies (Bayrakdar et al., 2022; Bayrakdar, 2023). The summative results obtained by the molecular docking study are presented in Table 4 for clomipramine and the title compound and given in Figure 5 and Figure 6 respectively.

As a result of the molecular docking study performed between the control compound clomipramine and the target receptor, it is clearly seen in the 3D and 2D drawings given in Figure 5 (a)

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

and (b) that the clomipramine compound moves into the active cavity of the receptor and localizes there. Similarly, in the compound mentioned in the title, it is evident in Figure 6 (a) and (b) that it interacts with the active residues in the receptor's active site, similar to clomipramine.

Table 4. Summative results of molecular docking of clomipramine and the title compound with the 2JK6 receptor

Ligands	ΔG (kcal/mol)	Hydrogen Bond interactions (Å)	Hydrophobic interaction (Å)	Electrostatic Interaction (Å)
Clomipramin	-6.60	Carbon H-Bond Tyr198(3.78)	Pi-Pi T-shaped Phe367(4.92) Alkyl Ala365(4.75), Cys57(4.88), Val58(4.79), Lys61(3.72) Pi-Alkyl Phe367(5.01), Lys61(4.90), Leu334(5.22), Pro336(4.92), Ala365(5.21)	
		Conventional H-Bond Tyr198(1.88), Ser178(3.03), Arg287(2.80)	Pi-Sigma Ile199(3.63) Alkyl Cys57(3.88) Pi-Alkyl Lys60(4.51), Ile199(3.98), Tyr198(5.11)	Pi-Anion Asp327(3.89)
Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-yl-amino)-benzoate	-8.84			

In the docking study, the reference compound clomipramine showed a binding affinity of -6.6 kcal/mol, while Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino)benzoate compound showed a binding affinity of -8.84 kcal/mol. Compounds exhibiting better docking scores and binding energies are more promising as priority targets for *in-vitro* and *in-vivo* studies (Challapa-Mamani et al., 2023).

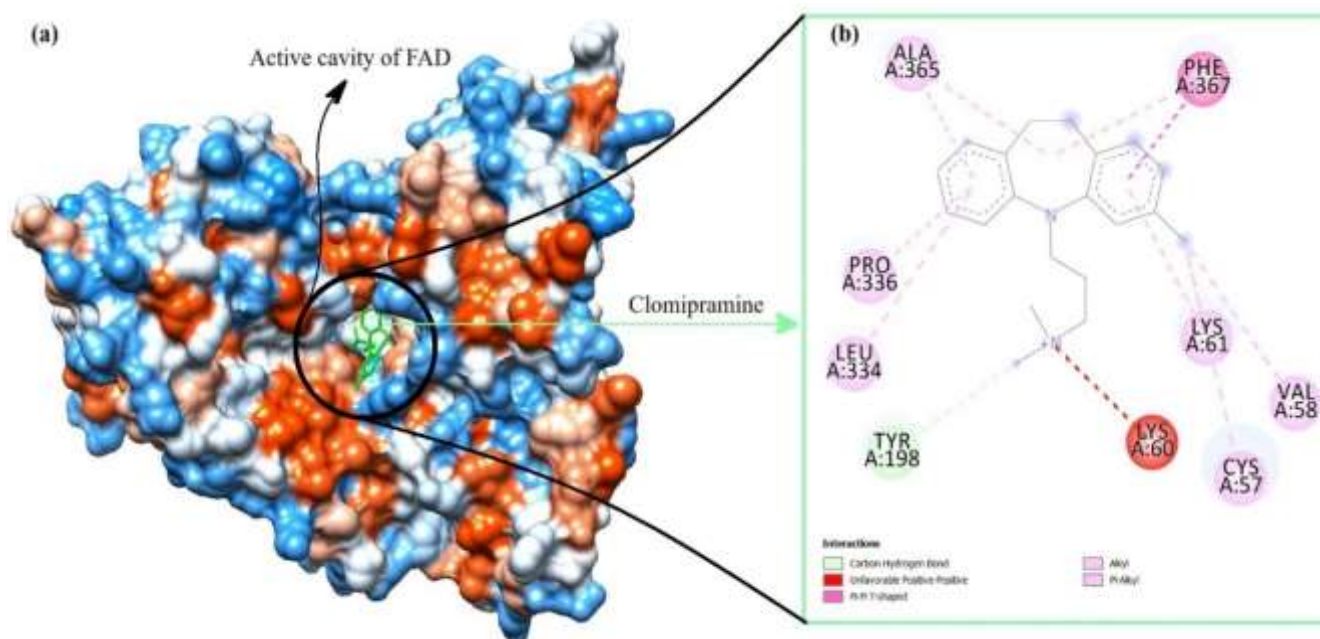


Figure 5. (a) 3D surface view of the Clomipramine docked into the active cavity of the 2jk6 receptor obtained using UCSF chimera (b) 2D view of the intermolecular interactions between the Clomipramine and the receptor obtained using the Biovia Discovery Studio

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

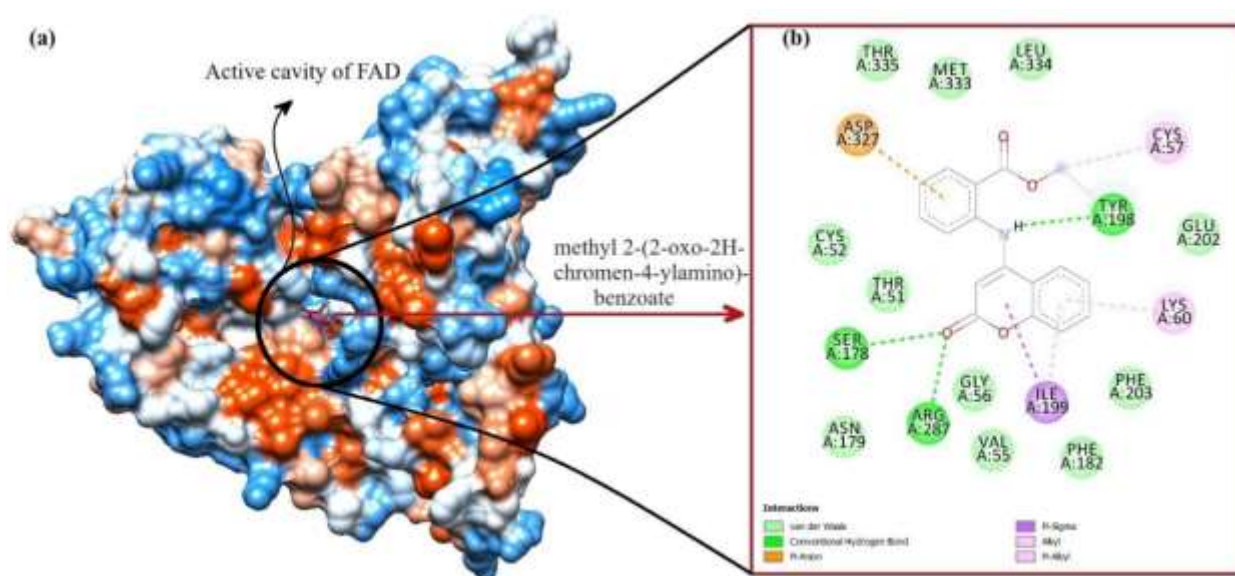


Figure 6. (a) 3D surface view of the methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-yl-amino)-benzoate docked into the active cavity of the 2jk6 receptor obtained using UCSF chimera (b) 2D view of the intermolecular interactions between the title compound and the receptor obtained using the Biovia discovery studio

In summary, clomipramine made 11 interactions with the receptor in the active site cavity, including 10 hydrophobic (5 Pi-Alkyl (Leu 334, Pro336, Ala365, Phe367, Lys61), 4 Alkyl (Ala365, Cys57, Val58, Lys61) and 1 Pi-Pi T-shaped (Phe367)) and 1 carbon H-bond (Tyr198) interaction. The compound mentioned in the title, like the control compound, settled into the active cavity of the target protein and made a total of 9 interactions with the receptor there, including 5 hydrophobic (1 pi-sigma (Ile199), 1 Alkyl (Cys57) ve 3 pi-Alkyl (Lys60, Ile199 ve Tyr198)), 1 electrostatic (Asp327) and 3 conventional H-bonds (Tyr198, Ser178 ve Arg287). Since carbon H-bonds have lower electronegativity than conventional H-bonds, conventional H-bond interactions are more stabilizing in the molecular structure (Horowitz and Trievel, 2012). The fact that the title molecule has a lower binding affinity than clomipramine can be explained by convectional h-bond interactions.

CONCLUSION

Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate compound with anti-leishmania potential was optimized using DFT method and the result obtained showed good agreement with the crystal structure. MEP analysis for biochemical interactions revealed that the oxygens in the coumarin moiety could be considered as potential electrophilic attack sites. It was seen that the calculated values in the DOS spectrum and HOMO-LUMO were compatible. In the crystal packing HS Analysis of the title compound, the largest contribution came from C···H/H···C contacts with 26.4%. The drug-likeness study according to the Lipinsky criteria showed that the compound could be used as a drug. The molecular docking study showed that the molecule in the title has a better affinity due to its conventional H-bond interactions compared to clomipramine, a known inhibitor of TR. These results suggest that methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate may have anti-leishmania potential. However, *in-vitro* and *in-vivo* studies are needed to confirm the anti-leishmania potential of the compound.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by project number (Grant No: 2013FBE013)

REFERENCES

- Barakat, A., Islam, M.S., Ali, M., Al-Majid, A.M., Alshahrani, S., Alamar, A.S., Yousuf, S., ... & Choudhary, M.I. (2021). Regio-and stereoselective synthesis of a new series of spirooxindole pyrrolidine grafted thiochromene scaffolds as potential anticancer agents. *Symmetry*, 13(8): 1426.
- Biovia DS, (2020). BIOVIA discovery studio. Dassault Systèmes.
- Breda, S., Reva, I., Lapinski, L., Nowak, M., & Fausto, R. (2006). Infrared spectra of pyrazine, pyrimidine and pyridazine in solid argon. *Journal of Molecular Structure*, 786(2-3): 193-206.
- Cui, S-L., Wang, J., & Wang, Y-G. (2008). Efficient synthesis of 2-imino-1, 2-dihydroquinolines and 2-imino-thiochromenes via copper-catalyzed domino reaction. *Tetrahedron*, 64(3): 487-492.
- Frisch, E., Hratchian, H.P., & Dennington, R. (2009). *Gaussview, Version 5.0*. 8. Gaussian, Inc. Wallingford CT.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., ... & Li, X. (2009). *Gaussian 09, Revision C.01*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- Govindarao, K., Srinivasan, N., Suresh, R., Raheja, R., Annadurai, S., Bhandare, R.R., & Shaik, A.B. (2022). Quinoline conjugated 2-azetidinone derivatives as prospective anti-breast cancer agents: In vitro antiproliferative and anti-EGFR activities, molecular docking and in-silico drug likeliness studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 26(3): 101471.
- Harris, R., Olson, A.J., & Goodsell, D.S. (2008). Automated prediction of ligand-binding sites in proteins. *Proteins: structure, function, and bioinformatics*, 70(4): 1506-1517.
- Lee, M.J., Albert, S.Y., Gardino, A.K., Heijink, A.M., Sorger, P.K., MacBeath, G., & Yaffe, MB. (2012). Sequential application of anticancer drugs enhances cell death by rewiring apoptotic signaling networks. *Cell*, 149(4): 780-794.
- Lipinski, C.A. (2004). Lead-and drug-like compounds: the rule-of-five revolution. *Drug discovery today: Technologies*, 1(4): 337-341.
- Luque-Agudo, V., Albarrán-Velo, J., Fernández-Bolaños, J., López, O., Light, M., Padrón, J., Lagunes, I., Román, E., Serrano, J., & Gil, M. (2017). Synthesis and antiproliferative activity of sulfa-Michael adducts and thiochromenes derived from carbohydrates. *New Journal of Chemistry*, 41(8): 3154-3162.
- Ortiz, C., Echeverri, F., Robledo, S., Lanari, D., Curini, M., Quiñones, W., & Vargas, E. (2020). Synthesis and Evaluation of Antileishmanial and Cytotoxic Activity of Benzothiopyrane Derivatives. *Molecules*, 25(4): 800.
- Pham, C.T., Mac, D.H., & Bui, T.T.T. (2019). Crystal structures of 2-(2-bromo-5-fluorophenyl)-8-ethoxy-3-nitro-2H-thiochromene and 2-(2-bromo-5-fluorophenyl)-7-methoxy-3-nitro-2H-thiochromene. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 75(11): 1783-1786.
- Puppala, M., Zhao, X., Casemore, D., Zhou, B., Aridoss, G., Narayanapillai, S., & Xing, C. (2016). 4H-Chromene-based anticancer agents towards multi-drug resistant HL60/MX2 human leukemia: SAR at the 4th and 6th positions. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 24(6): 1292-1297.
- Roy, R., Rakshit, S., Bhowmik, T., Khan, S., Ghatak, A., & Bhar, S. (2014). Substituted 3-E-styryl-2 H-chromenes and 3-E-styryl-2 H-thiochromenes: synthesis, photophysical studies, anticancer activity, and exploration to tricyclic benzopyran skeleton. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(14): 6603-6614.

Investigation of the Structural and Electronic Properties of the Novel Synthesized Methyl 2-(2-oxo-2H-chromen-4-ylamino) benzoate Compound by DFT Method and Evaluation of its Anti-Leishmania Agent Potential by Molecular Docking Study

- Sajadikhah, S.S., & Nassiri, M. (2021). Synthesis of 2H-thiochromene derivatives (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 57(11): 1073-1075.
- Shahidha, R., Al-Saadi, A.A., & Muthu, S. (2015). Vibrational spectroscopic studies, normal co-ordinate analysis, first order hyperpolarizability, HOMO–LUMO of midodrine by using density functional methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134127-142.
- Singh, S.K., Yadav, M.S., Singh, A.S., Agrahari, A.K., Mishra, N., Kumar, S., & Tiwari, V.K. (2021). d-Glucosamine as the Green Ligand for Cu (I)-Catalyzed Regio- and Stereoselective Domino Synthesis of (Z)-3-Methyleneisoindoline-1-ones and (E)-N-Aryl-4 H-thiochromen-4-imines. *ACS omega*, 6(32): 21125-21138.
- Spackman, M.A., & McKinnon, J.J. (2002). Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*, 4(66): 378-392.
- Sung, H., Ferlay, J., Siegel, R.L., Laversanne, M., Soerjomataram, I., Jemal, A., & Bray, F. (2021). Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA: a cancer journal for clinicians*, 71(3): 209-249.
- Tasli, P.T., Soganci, T., Kart, S.O., Kart, H.H., & Ak, M. (2021). Quantum mechanical calculations of different monomeric structures with the same electroactive group to clarify the relationship between structure and ultimate optical and electrochemical properties of their conjugated polymers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 149109720.
- Wolff, S., Grimwood, D., McKinnon, J., Turner, M., Jayatilaka, D., & Spackman, M. (2012). CrystalExplorer (Version 3.1). University of Western Australia.
- Zhang, H., Berezov, A., Wang, Q., Zhang, G., Drebin, J., Murali, R., & Greene, M.I. (2007). ErbB receptors: from oncogenes to targeted cancer therapies. *The Journal of clinical investigation*, 117(8): 2051-2058.

Atf İçin: Özden, S. ve Aközcan Pehlivanoglu, S. (2024). Tunca Nehri (Edirne-Türkiye) Kıyı Şeridi Boyunca Sediment ve Topraklardaki Radyoaktivite Seviyelerinin ve İlgili Sağlık Tehlikelerinin Değerlendirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 231-243.

To Cite: Özden, S. & Aközcan Pehlivanoglu, S. (2024). Assessment of Radioactivity Levels and Associated Health Hazards in Shore Sediments and Soils Along the Coastline of the Tunca River (Edirne-Turkey). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 231-243.

Tunca Nehri (Edirne-Türkiye) Kıyı Şeridi Boyunca Sediment ve Topraklardaki Radyoaktivite Seviyelerinin ve İlgili Sağlık Tehlikelerinin Değerlendirilmesi

Selin ÖZDEN^{1*}, Serpil AKÖZCAN PEHLİVANOĞLU¹

Öne Çıkanlar:

- Doğal ve yapay radyonüklid aktivite konsantrasyonları belirlenmiştir
- Radyolojik parametreler hesaplanmıştır
- HPGe gama spektrometre sistemi kullanılmıştır

Anahtar Kelimeler:

- Toprak
- Sediment
- Tunca Nehri
- Doğal Radyoaktivite
- Yapay Radyoaktivite

ÖZET:

Bu çalışmada, Tunca Nehri'nin Türkiye'nin Edirne ilinde bulunan uzantısından toplanan toprak ve sediment örneklerinde doğal ve (²²⁶Ra, ²³²Th ve ⁴⁰K) ve yapay (¹³⁷Cs) radyonüklid aktivite konsantrasyonları mevsimsel olarak belirlenmiştir. Örnekler, yüksek saflıkta germanyum dedektörlü (HPGe) gama spektrometre sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Toprak örnekleri için ortalama ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K ve ¹³⁷Cs aktivite konsantrasyonları sırasıyla 39.94±0.95 Bq/kg, 55.42±1.02 Bq/kg, 688.21±8.12 Bq/kg ve 7.67±0.44 Bq/kg bulunmuştur. Sediment örnekleri için ortalama ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K ve ¹³⁷Cs aktivite konsantrasyonları sırasıyla 40.32±1.39 Bq/kg, 46.90±1.11 Bq/kg, 651.43±7.95 Bq/kg ve 7.92±0.41 Bq/kg olarak belirlenmiştir. Radyolojik etkinin belirlenmesi için radium eşdeğer aktivitesi, karasal soğurulan gama doz hızı, yıllık etkin doz eşdeğeri ve dış tehlike indeksi hesaplandı. Toprak örnekleri için ortalama radium eşdeğer aktivitesi, karasal soğurulan gama doz hızı, yıllık etkin doz eşdeğeri ve dış tehlike indeksi sırasıyla 172.19 Bq/kg, 80.86 nGy/h, 99.16 µSv/y ve 0.47 olarak hesaplandı. Sediment örnekleri için ortalama radium eşdeğer aktivitesi, karasal soğurulan gama doz hızı, yıllık etkin doz eşdeğeri ve dış tehlike indeksi sırasıyla 157.55 Bq/kg, 74.36 nGy/h, 91.19 µSv/y ve 0.43 olarak belirlendi. Elde edilen değerler dünya ortalamaları ve önerilen değerler açısından değerlendirildi.

Assessment of Radioactivity Levels and Associated Health Hazards in Shore Sediments and Soils Along the Coastline of the Tunca River (Edirne-Turkey)

Highlights:

- Natural and artificial radionuclide activity concentrations were determined
- Radiological parameters were calculated
- HPGe gamma spectrometer system was used

Keywords:

- Soil
- Sediment
- Tunca River
- Natural Radioactivity
- Artificial Radioactivity

ABSTRACT:

In this study, natural (²²⁶Ra, ²³²Th and ⁴⁰K) and artificial (¹³⁷Cs) radionuclide activity concentrations were determined seasonally in soil and sediment samples from the extension of the Tunca River in Edirne province of Turkey. Samples were analyzed using a gamma spectrometer system with a high-purity germanium detector (HPGe). The average ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs activity concentrations for soil samples were found to be 39.94±0.95 Bq/kg, 55.42±1.02 Bq/kg, 688.21±8.12 Bq/kg and 7.67±0.44 Bq/kg, respectively. The average ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs activity concentrations for sediment samples were determined as 40.32±1.39 Bq/kg, 46.90±1.11 Bq/kg, 651.43±7.95 Bq/kg and 7.92±0.41 Bq/kg, respectively. In order to determine the radiological effect; radium equivalent activity, terrestrial absorbed gamma dose rate, annual effective dose equivalent and external hazard index were calculated. The average radium equivalent activity, terrestrial absorbed gamma dose rate, annual effective dose equivalent and external hazard index for soil samples were calculated as 172.19 Bq/kg, 80.86 nGy/h, 99.16 µSv/y and 0.47, respectively. The average radium equivalent activity, terrestrial absorbed gamma dose rate, annual effective dose equivalent and external hazard index for sediment samples were determined as 157.55 Bq/kg, 74.36 nGy/h, 91.19 µSv/y and 0.43, respectively. The obtained values were evaluated in terms of world averages and recommended values.

¹Selin ÖZDEN (Orcid ID: 0000-0003-3860-8444), Serpil AKÖZCAN PEHLİVANOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-6661-5540), Kırklareli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kırklareli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Selin ÖZDEN, e-mail: selinnozden@gmail.com

GİRİŞ

Tüm canlılar sürekli olarak doğal ve yapay radyonüklidler olmak üzere iki ana kaynaktan gelen iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalmaktadır. Alınan dozun yaklaşık %85'i hem kozmik hem de karasal radyasyondan kaynaklanmaktadır. Doğal ve yapay radyonüklidler, topraktan besinlere ve içme sularına transfer olmaktadır ve böylece besin zinciri yoluyla canlılara aktararak radyolojik olarak sağlığı tehdit etmektedir. Karasal radyasyona neden olan radyonüklidler dünyanın oluşumundan beri var olan ve yarı ömürleri dünyanın yaşıyla karşılaştırılabilir olan temel radyonüklidlerdir. Bunlar; esas olarak ^{238}U , ^{232}Th ve bu radyonüklidlerin bozunma ürünleri ile ^{40}K doğal radyonüklididir (El Samad ve ark., 2013).

Doğal radyonüklidler; topraklarda, kayalarda, suda ve bina yapı malzemelerinde olmak üzere yaşadığımız her yerde bulunmaktadır. Doğal radyonüklidlerin dağılımı toprak yapısına, fizikokimyasal özelliklere ve jeolojik faktörlere bağlı olarak bölgeden bölgeye değişmektedir (Kang ve ark., 2020). Sediment ise radyonüklidlerin su ortamında taşınmasında büyük rol oynamaktadır (Isinkaye ve Emelue, 2015). İnsanlar genellikle toprağın üst katmanından (0-30 cm) gelen doğal karasal radyasyona maruz kalmaktadır (Ağbalagba ve Onoja, 2011). Granit gibi magmatik kayaların bulunduğu bölgelerde daha yüksek doğal radyonüklid aktivite konsantrasyonları gözlenirken, tortul kayaların bulunduğu bölgelerde daha düşük radyasyon seviyeleri gözlenmektedir (Jasaitis ve ark., 2020). Çevrede 60'dan fazla doğal yolla oluşan radyonüklid bulunmasına rağmen; U-Ra (Uranyum-Radyum) ve Th (Toryum) bozunma serisi ürünleri ile ^{40}K radyonüklidi yer kabuğu ve toprakta diğer radyonüklidlere kıyasla oldukça fazla bulunmaktadır. Bu durum, U-Ra ve Th bozunma serisi ürünleri ve ^{40}K radyonüklidinin insanların aldığı doza katkıda bulunan en önemli radyonüklidler olduğunu ortaya koymaktadır (Belyaeva ve ark., 2021). Tarım arazilerinde verimliliği artırmak için çiftçiler tarafından kimyasal gübreler yaygın olarak kullanılmaktadır. Fosfatlı gübre üretiminde kullanılan fosfat malzemeleri de özellikle radyoaktif potasyum, uranyum ve toryum serileri içermesinden dolayı radyoaktiviteyi artırabilmektedir (Azeez ve ark., 2020). Kömür ve uranyum madenciliğinden kaynaklanan kalıntılar da yüksek konsantrasyonda doğal radyonüklidler içerebilmektedir (Aytas ve ark., 2012). Doğal yolla oluşan ^{226}Ra , ^{228}Ra ve ^{40}K ise yüksek hareketlilikleri ve çözünürlükleri nedeniyle sağlık açısından en çok endişe duyulan doğal radyonüklidlerdir. ^{226}Ra (uranyum serisi ürünü), ^{228}Ra (toryum serisi ürünü) ve ^{40}K radyonüklidlerinin aktivite konsantrasyonları; hava koşulları, toprak erozyonu, yüzey akışı, yağmur suyu gibi farklı sebeplerden dolayı değişim gösterebilmektedir (Hannan ve ark., 2015). Solunum yoluyla uranyum ve radyuma uzun süreli maruz kalmanın, kronik akciğer hastalıkları, akut lökopeni, anemi ve ağız nekrozu gibi çeşitli sağlık etkileri bulunmaktadır. Radyum kemik, kafatası ve burun tümörlerine neden olmaktadır. Yüksek oranda toryuma maruz kalınması ise akciğer, pankreas, karaciğer, kemik, böbrek kanserleri ve lösemiye neden olabilmektedir (Taskin ve ark., 2009).

Doğal radyonüklidlere ek olarak, çeşitli antropojenik faaliyetler sonucunda ^{137}Cs , ^{131}I and ^{90}Sr gibi yapay radyonüklidler çevreye salınarak toprakta serpinti yoluyla birikerek çevrede yapay radyasyon kaynağı olmuşlardır (Kang ve ark., 2020). Bu yapay radyonüklidlerin büyük çoğunluğu, 1950-1970 yılları arasında gerçekleştirilen nükleer silah denemeleri, 1986'da gerçekleşen Çernobil nükleer santral kazası ve 2011'de gerçekleşen Fukushima Daiichi nükleer santral kazası sonucunda çevreye yayılmıştır (Lopez-Perez ve ark., 2021). Kuzey yarımküre, nükleer silah testleri ve nükleer santral kazaları sırasında atmosfere salınan büyük miktarlarda radyoaktif izotopların (özellikle ^{14}C , ^{137}Cs ve ^{90}Sr) varlığı nedeniyle güney yarımküreye göre daha çok radyoaktif kirlenmeye maruz kalmıştır (UNSCEAR, 2000). Çernobil nükleer santral kazası sonrasında radyoaktif bulutlar çok kısa sürede Türkiye'ye ulaşmış ve serpinti yoluyla özellikle ^{137}Cs yapay radyonüklidi çevreye yayılarak radyoaktif kirlenmeye neden olmuştur

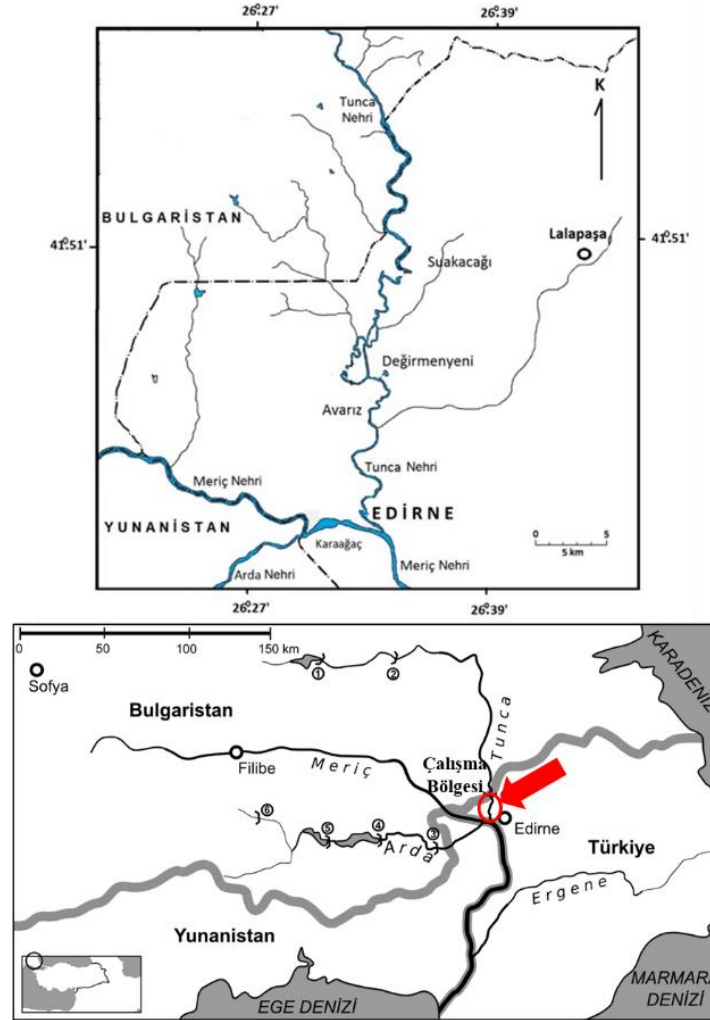
(Çelik ve ark., 2008; Aközcan, 2014) Literatürdeki çalışmalar, Avrupa'nın bir kısmının ve Türkiye'de özellikle Trakya ve Karadeniz Bölgeleri'nin Çernobil nükleer santral kazası nedeniyle ^{137}Cs yapay radyonüklidi ile kirlenmeye maruz kaldığını göstermektedir (Yablokov ve ark., 2009). Trakya ve Karadeniz Bölgelerinde yapay radyonüklid aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesine ve insan sağlığına etkisinin değerlendirilmesine yönelik sınırlı sayıda kapsamlı çalışma bulunmaktadır (Taşkın ve ark., 2009). ^{137}Cs , nispeten uzun bir yarı ömre sahip (30.2 yıl) ve güçlü gama ışınları (662 keV) yayan önemli bir nükleer fisyon ürünüdür (Lopez-Perez ve ark., 2021). ^{137}Cs radyonüklidinin çevrede dağılımının belirlenmesi, gelecekteki çalışmalar için bir temel oluşturulması ve erozyon süreçlerinde toprağın jeomorfolojik olarak değişimine yönelik çalışmalara katkıda bulunulması için oldukça önemlidir (Evrard ve ark., 2020). ^{137}Cs radyonüklidinin toprakta yavaş göç etmesi, özellikle 5 cm derinlikteki toprağın üst katmanından bitki kökleri tarafından daha çok emilimine neden olmakta ve buna bağlı olarak da daha yüksek oranlarda iç ışınlamaya neden olmaktadır. Ayrıca, bir bölgede yaşayan nüfusun maruz kaldığı radyasyon dozunun ve etkilerinin değerlendirilebilmesi için hem yapay hem de doğal radyonüklidlerin o bölgedeki dağılımının belirlenmesi önem arz etmektedir (Jasaitis ve ark., 2020).

Bu çalışmada, Tunca Nehri boyunca (Edirne, Türkiye) toplanan sediment ve toprak örneklerinin doğal ve yapay radyonüklid aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. İlkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde toplanan örneklerin radyonüklid analizleri HPGe detektörlü gama spektrometre sistemi kullanılarak yapılmıştır. Tunca Nehri bölgesindeki doğal ve yapay radyonüklidlerin olası radyolojik tehlikelerinin değerlendirilmesi ve etkisinin belirlenmesi amacıyla radyolojik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen radyolojik parametreler ve radyonüklid aktivite konsantrasyonları önerilen değerler açısından değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Toprak ve sediment örnekleri Tunca Nehri (Edirne, Türkiye) bölgesinden çeşitli noktalardan toplanmıştır. Tunca Nehri uzunluğu 350 km olup, nehir Bulgaristan ve Türkiye'ye uzanmaktadır. Bulgaristan'da nehrin büyüklüğü 7780 km² kadardır. Türkiye'de ise Yunanistan-Türkiye sınırında yer alan Edirne ili bölgesinde yaklaşık 200 km uzunluğa sahiptir ve Meriç Nehri'ne dökülmektedir (Aytas ve ark., 2012). Tunca Nehri haritası ve çalışma bölgesi Şekil 1'de gösterilmiştir. Tunca Nehri boyunca belirlenen 10 farklı noktadan yaklaşık 0-10 cm derinlikten olacak şekilde toprak ve sediment örnekleri toplanmıştır. İlkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde belirlenen ölçüm noktalarından birer toprak ve sediment örneği toplanmıştır. Örnekler toplandıktan sonra etiketli poşetlerde laboratuvara getirilmiştir. Örneklerin neminin alınması için 105 °C'de etüvde yaklaşık 48 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan toprak ve sediment örneklerinde bulunan taş, çöp, ot vb. yabancı cisimler ayıklanarak 2 mm göz genişlikli elekten geçirilmiştir. Ölçülen toprak ve sediment örneklerinin kuru ağırlıkları yaklaşık 300-400 g aralığında tartılmıştır. Örnekler 250 mL'lik polietilen saklama kaplarına hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Örnekler ölçüm öncesinde yaklaşık 4-5 hafta boyunca ^{226}Ra ve kısa ömürlü bozunma ürünleri arasında radyoaktif dengenin sağlanması için bekletilmiştir (Aközcan, 2014). Çalışmada toprak ve sediment örneklerinin radyonüklid analizleri HPGe koaksiyel detektörlü gama spektrometre sistemi (Ortec GEM 70P4-95 model) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistem % 70 relatif verime sahiptir. Enerji ve verimlilik kalibrasyonları için 47-1836 keV enerji aralığındaki ^{210}Pb , ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{203}Hg , ^{113}Sn , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{137}Cs , ve ^{60}Co radyonüklidlerini içeren Isotope Product Laboratories'den (Eckert&Ziegler, Berlin, Almanya) temin edilmiş kalibrasyon kaynağı kullanılmıştır. Toprak ve sediment örnekleri 86400 s boyunca sayılmıştır. Spektrumlarda ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K ve ^{137}Cs

aktivite konsantrasyonları sırasıyla 911.2 keV (^{228}Ac) ile 583.1 keV (^{208}Tl), 351.9 keV (^{214}Pb) ile 609.3 keV (^{214}Bi), 1460.8 keV ve 661.7 keV değerindeki gama kullanılarak belirlenmiştir. Spektrumların toplanması ve analizi için sırasıyla GammaVision-32 ve Maestro yazılımları kullanılmıştır.



Şekil 1. Çalışma Bölgesi ve Tunca Nehri haritası (Özkan, 2019)

Tunca Nehri (Edirne, Türkiye) bölgesinden toplanan toprak ve sediment örneklerinin radyonüklid aktivite konsantrasyonları Eş.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Eş.1’de A, N, ϵ , I γ , m, t değerleri sırasıyla aktivite (Bq/kg), net pik alanı, dedektör verimi, gama enerjisinin yayınlanma olasılığı, örnek kütlesi (kg) ve sayım süresidir (Özden ve Aközcan, 2021).

$$A = \frac{N}{\epsilon I_{\gamma} m x t} \quad (1)$$

Çalışmada toprak ve sediment örneklerinde bulunan ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K radyonüklid aktivite konsantrasyonlarını karşılaştırmak için radyum eşdeğer aktivitesi (Ra_{eq}) Eş.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Beretka and Matthew, 1985). Vücut tarafından saatte soğurulan gama doz oranını belirlemek için karasal soğurulan gama doz hızı (D), nGy/h biriminde Eş.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Bölgedeki nüfusun bir yıl boyunca maruz kaldığı radyasyon dozunun belirlenmesi amacıyla yıllık etkin doz eşdeğeri (AEDE), Eş.4 kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemden 8760, 0.2 ve 0.7 sırasıyla bir yıl boyunca insanların radyasyona maruz kaldığı süre, meşguliyet faktörü ve havadan soğurulan dozun etkin doza dönüşüm katsayısıdır. Denklemlerde C_{Ra} , C_{Th} , C_{K} ve C_{Cs} sırasıyla ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K ve ^{137}Cs radyonüklidlerinin Bq/kg biriminde aktivite konsantrasyonlarıdır (UNSCEAR, 2000).

$$Ra_{eq}(\text{Bq/kg}) = C_{Ra} + 1.43C_{Th} + 0.077C_K \quad (2)$$

$$D(\text{nGy/h}) = 0.462C_{Ra} + 0.604C_{Th} + 0.0417C_K + 0.03C_{Cs} \quad (3)$$

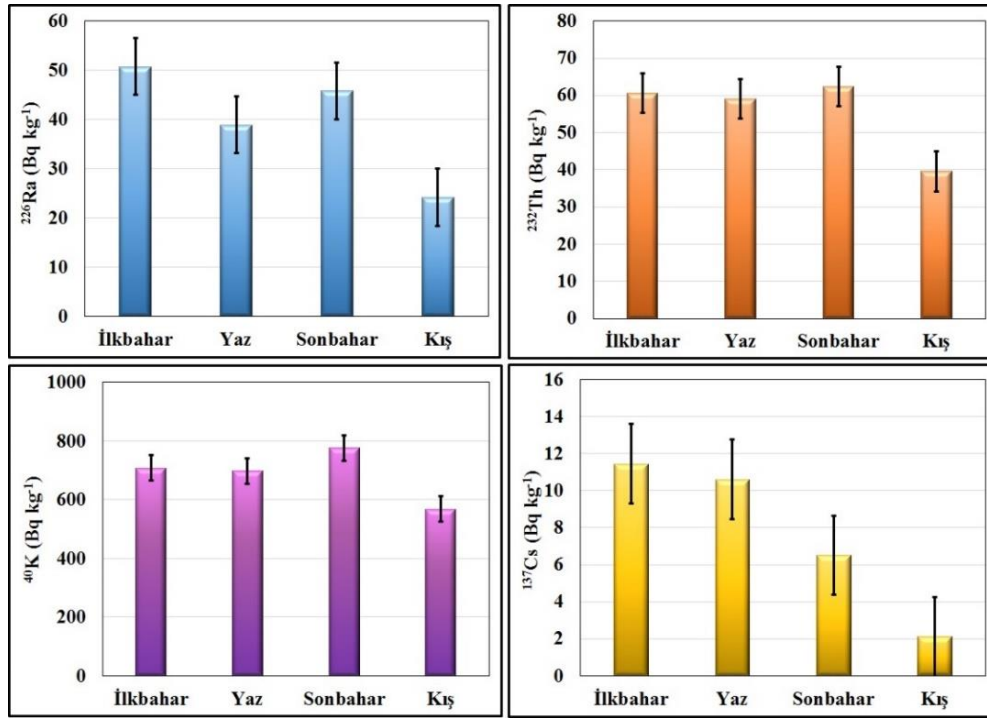
$$AEDE(\mu\text{Sv/y}) = D(\text{nGy/h}) \times 8760(\text{h/y}) \times 0.2 \times 0.7(\text{Sv/Gy}) \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$H_{ex} = \frac{C_{Ra}}{370} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \quad (5)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

Toprak örneklerinin ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K ve ^{137}Cs radyonüklid aktivite konsantrasyonlarının mevsimsel ortalamaları Şekil 2’de gösterilmiştir. Toprak örneklerinin ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimleri için ortalama ^{226}Ra aktivite konsantrasyonu sırasıyla 50.77 ± 0.95 Bq/kg, 38.93 ± 0.73 Bq/kg, 45.86 ± 1.25 Bq/kg ve 24.20 ± 0.85 Bq/kg bulunmuştur. Çalışma bölgesinden alınan toprak örneklerindeki ortalama ^{226}Ra aktivite konsantrasyonu kış mevsimi hariç UNSCEAR tarafından belirlenen ortalama değerden (35 Bq/kg) daha yüksektir (UNSCEAR, 2000). Toprak örneklerinde ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimleri için ortalama ^{232}Th aktivite konsantrasyonu sırasıyla 60.65 ± 0.94 , 59.05 ± 0.74 , 62.44 ± 1.49 ve 39.55 ± 0.93 Bq/kg olarak hesaplanmıştır. Ortalama ^{232}Th aktivite konsantrasyonu tüm mevsimler için UNSCEAR tarafından belirlenen ortalama değerden (30 Bq/kg) daha yüksektir (UNSCEAR, 2000). Toprak örneklerindeki ortalama ^{40}K aktivite konsantrasyonu tüm mevsimler için dünya ortalaması olan 400 Bq/kg’den daha yüksektir (UNSCEAR, 2000). Ortalama ^{40}K aktivite konsantrasyonu en yüksek sonbahar mevsiminde (777.09 ± 10.51 Bq/kg) elde edilmiştir. İlkbahar, yaz ve kış mevsimlerindeki ^{40}K aktivite konsantrasyonu ise sırasıyla 708.76 ± 7.42 , 698.49 ± 6.72 ve 568.48 ± 7.84 Bq/kg bulunmuştur. ^{137}Cs yapay radyonüklidinin aktivite konsantrasyonu ortalaması ilkbahar için en yüksek değere (11.45 ± 0.63), kış mevsimi için ise en düşük değere (2.11 ± 0.35) sahiptir. Toprak örneklerinde ^{137}Cs yapay radyonüklidinin gözlenmesi Çernobil nükleer santral kazası sonucu Tunca Nehri bölgesinde serpinti yoluyla radyoaktif kirlenme meydana getirdiğini ve etkisinin hala devam ettiğini göstermektedir. Şekil 2’de de görüldüğü gibi toprak örnekleri için doğal ve yapay radyonüklidlerin aktivite konsantrasyonları kış mevsiminde en düşük değere sahiptir. Mevsimsel karşılaştırmaların yapıldığı benzer çalışmalarda da toprak örneklerindeki radyoaktif gazların kış aylarında yüzeye daha yakın olduğu ve aktivite konsantrasyonlarının minimum değere sahip olduğu gözlenmiştir. Yağışların azaldığı ve topraktaki su içeriğinin az olduğu yaz aylarında ise aktivite konsantrasyonları daha yüksek değerlere sahiptir (Guagliardi ve ark., 2016).

Tunca Nehri’nden toplanan sediment örneklerinde bulunan doğal ve yapay radyonüklidlerin mevsimsel ortalamaları Şekil 3’teki grafiklerde gösterilmiştir. ^{226}Ra aktivite konsantrasyonlarının ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimi için ortalama değerleri sırasıyla 38.13 ± 0.70 , 38.72 ± 0.98 , 37.61 ± 2.75 ve 46.82 ± 1.13 Bq/kg olarak elde edilmiştir. ^{232}Th aktivite konsantrasyonlarının ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimi için ortalama değerleri ise sırasıyla 45.97 ± 0.64 , 54.10 ± 0.69 , 35.63 ± 1.98 ve 51.90 ± 1.14 Bq/kg olarak hesaplanmıştır. İlkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerindeki ^{40}K aktivite konsantrasyonu sırasıyla 611.57 ± 5.81 , 668.08 ± 8.71 , 584.94 ± 9.19 ve 741.12 ± 8.08 Bq/kg bulunmuştur. Elde edilen tüm mevsimsel ortalama doğal radyonüklid (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K) aktivite konsantrasyonu değerleri UNSCEAR tarafından belirlenen ortalama değerlerden (^{226}Ra için 35 Bq/kg, ^{232}Th için 30 Bq/kg ve ^{40}K için 400 Bq/kg) daha yüksektir (UNSCEAR, 2000). Toprak örneklerinde olduğu gibi sediment örneklerinde de ^{137}Cs yapay radyonüklidinin gözlenmiştir. Ortalama ^{137}Cs aktivite konsantrasyonu en yüksek yaz mevsiminde (9.85 ± 0.33 Bq/kg), en düşük ilkbahar mevsiminde (6.41 ± 0.20 Bq/kg) elde edilmiştir.

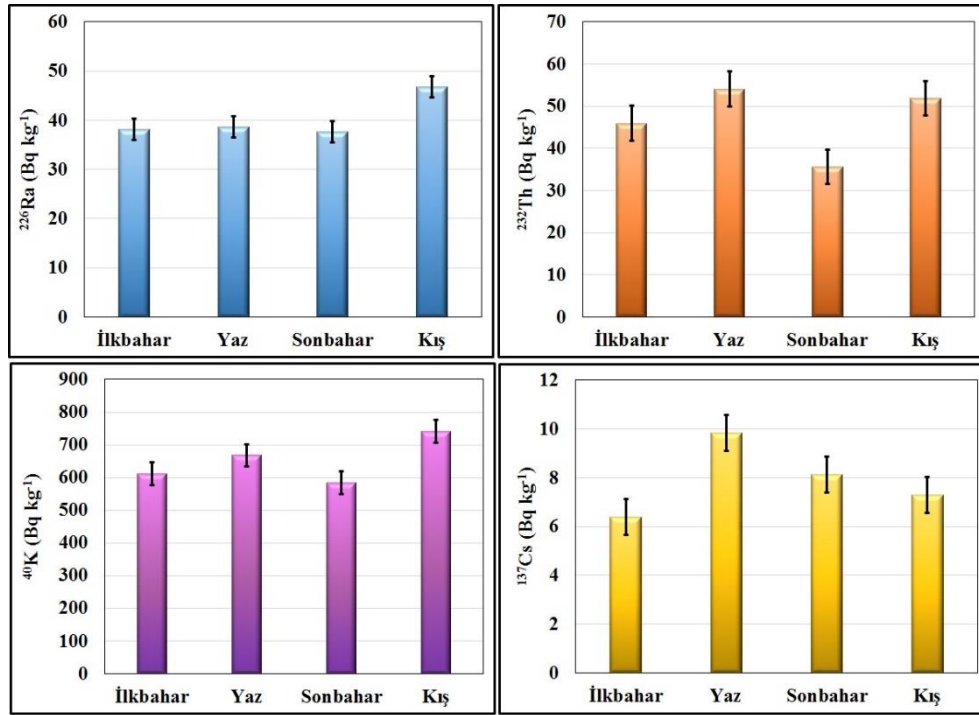


Şekil 2. Tunca Nehri (Edirne, Türkiye) bölgesindeki toprak örneklerinde doğal ve yapay radyonüklidlerin ortalama aktivite konsantrasyonları

Tarım alanlarında makro besin elementlerinin miktarını arttırmak amacıyla yapay gübrelerin, özellikle fosfatlı gübrelerin kullanılması, radyoaktif potasyum, uranyum ve toryum serileri içermesinden dolayı radyoaktiviteyi artırabilmektedir (Alajeeli ve ark., 2019; Azeez ve ark., 2020; Aközcan ve ark., 2021). Tunca Nehri'nin Edirne (Türkiye)'de kalan bölümü içerdiği zengin topraklar ve birçok tatlı su kaynağı nedeniyle oldukça geniş ve verimli tarım arazilerine sahiptir. Nehir etrafı özellikle çeltik tarımının yapıldığı tarım arazileri ile çevrilidir (Güher ve Demir, 2018). Elde edilen doğal radyonüklid (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K) aktivite konsantrasyonu değerlerinin dünya ortalamasından yüksek tespit edilmesi bölgede yürütülen bu yoğun tarım faaliyetleri olduğu düşünülmektedir. Toprağın ve kum partiküllerinin su üzerinde taşınabilmesi radyonüklidlerin taşınmasına neden olduğu için su kaynakları radyonüklidlerin taşınmasında önemli bir rol oynamaktadır (Aközcan ve ark., 2014). Bu nedenle, Bulgaristan'da, özellikle Güneydoğu Bulgaristan'da yürütülen kömür yakıtlı enerji santrali ve uranyum madenciliği faaliyetlerinin Tunca Nehri'nin radyonüklid konsantrasyonlarını arttırdığı düşünülmektedir (Aytas ve ark., 2012).

Toprak ve sediment örneklerinde bu çalışmada elde edilen ortalama aktivite konsantrasyonları literatürdeki diğer çalışmalarla Çizelge 1 ve Çizelge 2'de karşılaştırılmıştır. Toprak örneklerinde bu çalışmada elde edilen ortalama ^{226}Ra ve ^{232}Th aktivite konsantrasyonları Bandung (Endonezya), Basra Körfezi (İran), Doğu Kanarya Adaları, Uttar Pradesh (Hindistan), ve Giresun (Türkiye)'de elde edilen ortalama değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada toprak örneklerinde elde edilen ortalama ^{226}Ra aktivite konsantrasyonu Romanya, Doğu Karadeniz (Türkiye), Nevşehir-Kapadokya (Türkiye) ve Bakırçay Nehri (Türkiye)'de bulunan ortalama değerlerden ise daha düşüktür. 2009 yılında Edine (Türkiye)'de yapılan bir çalışmada elde edilen ortalama ^{226}Ra ve ^{232}Th aktivite konsantrasyonları ile bu çalışmadaki ortalama ^{226}Ra ve ^{232}Th aktivite konsantrasyonları hemen hemen aynı değerlerdedir.

Tunca Nehri (Edirne-Türkiye) Kıyı Şeridi Boyunca Sediment ve Topraklardaki Radyoaktivite Seviyelerinin ve İlgili Sağlık Tehlikelerinin Değerlendirilmesi



Şekil 3. Tunca Nehri (Edirne, Türkiye)'nden toplanan sediment örneklerinde doğal ve yapay radyonüklidlerin ortalama aktivite konsantrasyonları

Çizelge 1. Toprak örneklerinde bu çalışmadaki ortalama aktivite konsantrasyonu değerleri ile literatürdeki diğer değerlerle karşılaştırması

Bölge	²²⁶ Ra (Bq/kg)	²³² Th (Bq/kg)	⁴⁰ K (Bq/kg)	¹³⁷ Cs (Bq/kg)	Referans
Bandung (Endonezya)	15.43	32.39	118.10	-	(Chussetijowati ve ark., 2022)
Basra Körfezi (İran)	35	26	395	9	(Abdi ve ark., 2008)
Bangladeş	-	49.96	719.47	7.76	(Rahman ve ark., 2020)
Doğu Kanarya Adaları	25.2	28.9	384.4	-	(Arnedo ve ark., 2017)
Kaduna Nehri (Nijerya)	-	18.76	1168.13	-	(Abdullahi ve ark., 2013)
Romanya	45.9	-	582	6.3	(Margineanu ve ark., 2018)
Umman	29.01	-	290.14	0.82	(Al-Azri ve ark., 2022)
Uttar Pradesh (Hindistan)	30	47	466	0.4	(Kumar ve ark., 2021)
Teksa (ABD)	33.7	-	-	3.7	(Hannan ve ark., 2015)
Boğaziçi, İstanbul (Türkiye)	-	9.55	369.43	4.57	(İsel ve ark., 2023)
Edirne (Türkiye)	39.73	55.85	407.12	8.76	(Zaim ve Atlas, 2016)
Giresun (Türkiye)	33	43	733	318	(Çelik ve ark., 2008)
Bakırçay Nehri (Türkiye)	74.39	30.67	287.98	-	(Saç ve ark., 2012)
Nevşehir-Kapadokya (Türkiye)	66.99	72.54	966.65	-	(Özden ve Aközcan Pehlivanoğlu, 2023)
Tunca Nehri (Türkiye)	39.94	55.42	688.21	7.67	Bu çalışma

Toprak örneklerindeki ⁴⁰K aktivite konsantrasyonu değerleri kıyaslandığında bu çalışmada elde edilen ortalama değer Bandung (Endonezya), Basra Körfezi (İran), Doğu Kanarya Adaları, Romanya, Umman, Uttar Pradesh (Hindistan), Boğaziçi (İstanbul, Türkiye), Bakırçay Nehri (Türkiye) ve Edirne (Türkiye)'den daha yüksektir. Bu çalışmadaki toprak örneklerinde bulunan ortalama ¹³⁷Cs aktivite konsantrasyonu Umman, Uttar Pradesh (Hindistan), Teksa (ABD) ve Boğaziçi (İstanbul, Türkiye)'de elde edilen ortalama değerden daha yüksektir; Basra Körfezi (İran), Doğu Karadeniz (Türkiye), Edirne (Türkiye) ve Giresun (Türkiye)'de elde edilen ortalama değerden daha düşüktür. Bu çalışmada sediment örneklerinde elde edilen ortalama ²²⁶Ra ve ²³²Th aktivite konsantrasyonları Dukan Barajı (Irak), Güney

Çin Denizi, İran, Namal Gölü (Pakistan), Barents Denizi, Sırbistan, Didim ve İzmir Körfezi (Türkiye)'de bulunan ortalama değerlerden yüksektir. ^{40}K aktivite konsantrasyonu değerleri kıyaslandığında ise bu çalışmada elde edilen ortalama değer Dukan Barajı (Irak), Gana, İran, Güney Çin Denizi, Namal Gölü (Pakistan), Barents Denizi, Zambezi Nehri (Namibya), Sırbistan, Boğaziçi (İstanbul, Türkiye), Borçka Karagöl (Türkiye), Didim ve İzmir Körfezi (Türkiye) ile Şavşat Karagöl (Türkiye)'den daha yüksek elde edilmiştir. Sediment örneklerinde bu çalışmada bulunan ortalama ^{137}Cs aktivite konsantrasyonu Dukan Barajı (Irak), İran, Kızıl Irmak (Vietnam), Namal Gölü (Pakistan), Boğaziçi (İstanbul, Türkiye)'de elde edilen ortalama sonuçlardan daha yüksektir. Çalışma bölgesinde toprağın ve sedimentin bölgedeki popülasyonun maruz kaldığı gama radyasyon tehlikelerini değerlendirmek amacıyla radyolojik parametreler hesaplanmıştır. Tunca Nehri (Edirne, Türkiye) bölgesi için hesaplanan radyum eşdeğer aktivite değerleri, karasal soğurulan gama doz hızı değerleri ve yıllık etkin doz eşdeğerleri Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da mevsimlere, toprak ile sediment örneklerine göre karşılaştırılmıştır. Toprak örneklerinde en düşük R_{eq} kış mevsiminde 124.52 Bq/kg olarak, en yüksek R_{eq} ise sonbahar mevsiminde 194.99 Bq/kg olarak bulunmuştur. Sediment örnekleri için ise R_{eq} en düşük sonbahar mevsiminde 133.60 Bq/kg olarak, en yüksek R_{eq} kış mevsiminde 178.09 Bq/kg olarak hesaplanmıştır. Toprak ve sediment örneklerinin R_{eq} ortalamaları sırasıyla 172.19 Bq/kg ve 157.55 Bq/kg'dir. Toprak ve sediment örnekleri için hesaplanan radyum eşdeğer aktivitelerinin tüm değerleri maksimum kabul edilebilir değer olan 370 Bq/kg'den düşüktür (UNSCEAR, 2000). Toprak ve sediment örnekleri için hesaplanan en düşük D değerleri sırasıyla 58.83 ve 63.53 nGy/h olarak Şekil 5'te de görüldüğü gibi kış ve sonbahar mevsimlerinde elde edilmiştir. Toprak ve sediment örnekleri için en yüksek D değerleri ise sırasıyla sonbahar mevsiminde 91.50 nGy/h ve kış mevsiminde 84.10 nGy/h olarak hesaplanmıştır.

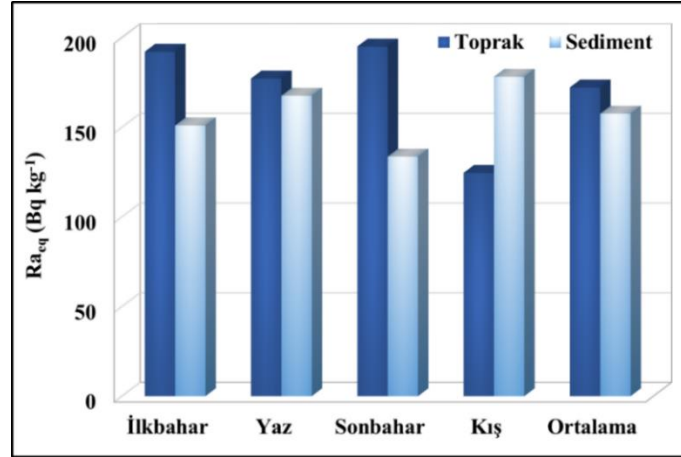
Çizelge 2. Sediment örneklerinde bu çalışmadaki ortalama aktivite konsantrasyonu değerleri ile literatürdeki diğer değerlerle karşılaştırması

Bölge	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	^{137}Cs (Bq/kg)	Referans
Barents Denizi	14.2	21.1	439.1	3.2	(Yakovlev ve Punhkov, 2020)
Dhaka (Bangladeş)	52.22	90.65	870.45	*MDA	(Jahan ve ark., 2016)
Dukan Barajı (Irak)	10.65	3.89	198.05	1.56	(Smail ve ark., 2023)
Gana	43	22	393	8.4	(Akuo-Ko ve ark., 2023)
Güney Çin Denizi	10.07	*MDA	21.44	-	(Al Shaaibi ve ark., 2023)
İran	16.06	21.19	312.37	4.81	(Shahroudi ve Pourimani, 2023)
Kızıl Irmak (Vietnam)	59.6	83.7	685	0.53	(Duong ve ark., 2023)
Namal Gölü (Pakistan)	25.06	1.73	237.26	0.74	(Afzal ve ark., 2022)
Sırbistan	32.97	12.3	531.75	-	(Pelić ve ark., 2023)
Zambezi Nehri (Namibya)	-	15.58	79.17	-	(Amwaalanga ve ark., 2019)
Boğaziçi, İstanbul (Türkiye)	-	6.87	369.61	6.54	(İsel ve ark., 2023)
Borçka Karagöl (Türkiye)	-	13.85	473.67	35.06	(Dizman ve ark., 2022)
Didim ve İzmir Körfezi (Türkiye)	10.41	10.75	422.63	-	(Aközcan, 2012)
Şavşat Karagöl (Türkiye)	-	14.66	442.56	114.12	(Dizman ve ark., 2022)
Tunca Nehri (Türkiye)	40.32	46.90	651.43	7.92	Bu çalışma

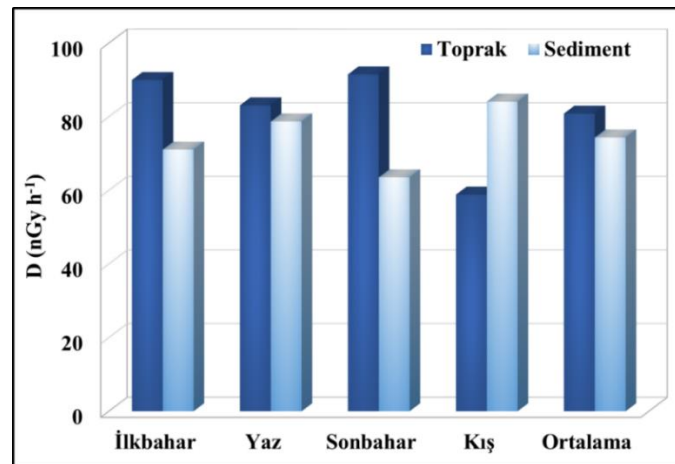
*MDA: Minimum Dedekte Edilebilir Aktivite

Toprak ve sediment örneklerinin D ortalamaları sırasıyla 80.86 nGy/h ve 74.36 nGy/h'dir. Elde edilen tüm D değerleri dünya ortalaması olan 57 nGy/h değerinin üzerindedir (UNSCEAR, 2000). Mevsimlere göre AEDE değerleri karşılaştırıldığında Tunca Nehri bölgesinden toplanan toprak örneklerinde en yüksek değer sonbahar mevsiminde 112.22 $\mu\text{Sv/y}$ olarak, en düşük değer kış mevsiminde 72.15 $\mu\text{Sv/y}$ olarak elde edilmiştir. Sediment örneklerinde en yüksek AEDE değeri kış mevsiminde (103.14 $\mu\text{Sv/y}$), en düşük AEDE değeri ilkbahar mevsiminde (87.17 $\mu\text{Sv/y}$) bulunmuştur.

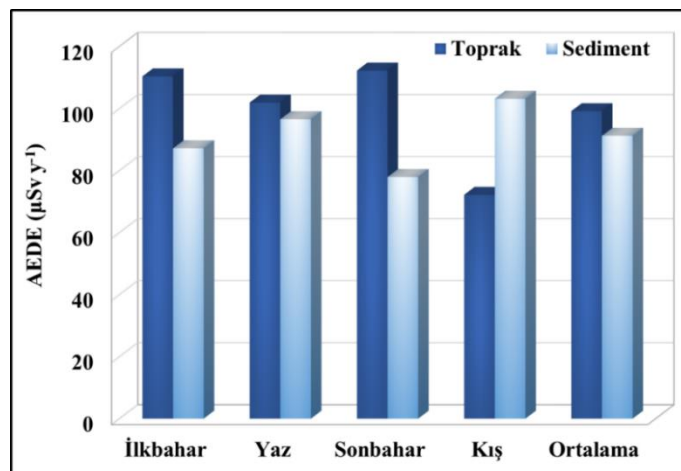
Toprak ve sediment örnekleri için tüm mevsimlerin ortalamaları yaklaşık aynı değere sahiptir ve sırasıyla $99.16 \mu\text{Sv/y}$ ve $99.19 \mu\text{Sv/y}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan AEDE değerleri tüm toprak ve sediment örnekleri için de dünya ortalaması olan $70 \mu\text{Sv/y}$ değerinden yüksektir (UNSCEAR, 2000).



Şekil 4. Mevsimlere göre radyum eşdeğer aktivite değerleri



Şekil 5. Mevsimlere göre karasal soğurulan gama doz hızı değerleri



Şekil 6. Mevsimlere göre yıllık etkin doz eşdeğerleri

Toprak örnekleri için H_{ex} değerleri ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde sırasıyla 0.52, 0.48, 0.53 ve 0.34 olarak bulunmuştur. Sediment örnekleri için ise H_{ex} değerleri ilkbahar, yaz, sonbahar

ve kış mevsimlerinde sırasıyla 0.41, 0.45, 0.36 ve 0.48 olarak elde edilmiştir. Toprak ve sediment örnekleri için tüm mevsimlerin ortalamaları sırasıyla 0.47 ve 0.43 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan H_{ex} değerleri tüm örnekler için dört mevsimde de 1 değerinin altında bulunmuştur. Bu durum, radyasyon zararının önemsiz olduğunu göstermektedir (UNSCEAR, 2000).

SONUÇ

Tunca Nehri'nin Türkiye'nin Edirne ilinde bulunan uzantısından toplanan toprak ve sediment örneklerinde ortalama ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K aktivite konsantrasyonları dünya ortalamasından daha yüksek bulunmuştur. Çalışma bölgesinde yoğun olarak tarım faaliyetleri sürdürüldüğünden, arazilerde uygulanan gübreleme işlemleri doğal radyoaktiviteyi artırıcı bir etmendir. Diğer yandan, Bulgaristan'da Tunca Nehri uzantısına yakın bulunan kömür yakıtlı enerji santrali ve uranyum madenciliği nedeniyle radyonüklidlerin su yoluyla nehrin Türkiye uzantısına taşınmasına yol açmış olabileceği ve bölgede toprak ile sedimentte radyoaktif kontaminasyona neden olabileceği düşünülmektedir. Doğal radyonüklidlere ek olarak; çalışmada yapılan analizlerde hem toprak hem de sediment örneklerinde ^{137}Cs yapay radyonüklidi gözlenmiştir. ^{137}Cs yapay radyonüklidinin varlığı, Çernobil kazasının bu bölgeyi radyoaktif kirlenmeye maruz bıraktığının ve etkisinin hala devam ettiğinin bir göstergesidir. Toprak ve sediment örnekleri için hesaplanan tüm karasal soğurulan gama doz hızı değerleri ve yıllık etkin doz eşdeğerleri dünya ortalamasından daha yüksektir. Hesaplanan dış tehlike indeksleri ise tüm örnekler için 1 değerinin altında bulunmuştur. Zaman içinde çalışma bölgesinde çevresel faktörlerin değişebileceği göz önüne alındığında, bu çalışmadaki verilerin ileride yapılacak araştırmalar için önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Tunca Nehri boyunca kapsamlı toprak, sediment ve nehir suyunda bulunan doğal ve yapay radyonüklidlerin analizlerinin yapılması, nehir boyunca yaşayan nüfusun aldığı doz oranlarının ve sağlığa etkilerinin araştırılması, radyolojik tehlike parametrelerinin belirlenmesi ile bölgede oluşabilecek bir radyoaktif kontaminasyona karşı hazırlıklı olunabileceği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdi, M. R., Kamali, M., & Vaezifar, S. (2008). Distribution of radioactive pollution of ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs in northwestern coasts of Persian Gulf, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 56(4), 751-757.
- Abdullahi, M. A., Mohammed, S. S., & Iheakanwa, I. A. (2013). Measurement of natural radioactivity in soil along the Bank of River Kaduna–Nigeria. Department of Applied Sciences of Science and Technology Kaduuna polytechnic, Kaduna-NIGERIA.
- Afzal, I., Chaudhary, M. Z., Khan, E. U., Nasir, T., & Yaqoob, N. (2022). Radiological risk assessment in sediment of Namal Lake, Mianwali, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(3), 223.
- Agbalagba, E. O., & Onoja, R. A. (2011). Evaluation of natural radioactivity in soil, sediment and water samples of Niger Delta (Biseni) flood plain lakes, Nigeria. *Journal of environmental radioactivity*, 102(7), 667-671.
- Aközcan, S. (2012). Distribution of natural radionuclide concentrations in sediment samples in Didim and Izmir Bay (Aegean Sea-Turkey). *Journal of Environmental Radioactivity*, 112, 60-63.
- Aközcan, S. (2014). Natural and artificial radioactivity levels and hazards of soils in the Küçük Menderes Basin, Turkey. *Environmental earth sciences*, 71(10), 4611-4614.
- Aközcan, S. (2014). Annual effective dose of naturally occurring radionuclides in soil and sediment. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 96(3), 379-386.

- Aközcan, S., Külahcı, F., Günay, O., & Özden, S. (2021). Radiological risk from activity concentrations of natural radionuclides: Cumulative Hazard Index. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 327, 105-122.
- Aközcan, S., Yılmaz, M., & Külahcı, F. (2014). Dose rates and seasonal variations of ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra ⁴⁰K and ¹³⁷Cs radionuclides in soils along Thrace, Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, 95-101.
- Akuo-Ko, E. O., Adelikhah, M., Amponsem, E., Csordás, A., & Kovács, T. (2023). Radiological assessment in beach sediment of coastline, Ghana. *Heliyon*, 9(6).
- Alajeeli A, Elmahroug Y, Mohammed S, Trabelsi A (2019) Determination of natural radioactivity and radiological hazards in soil samples: Alhadba and Abuscabh agriculture projects in Libya. *Environ Earth Sci* 78(6):194
- Al-Azri, H., Al-Riyami, H., Al-Amri, F., Oraba, A. A. B., Al-Subhi, R., & Al-Yahyai, S. (2022). Measuring of natural and artificial radioactivity in Al-Dakhiliya governorate, Sultanate of Oman. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 1055, No. 1, p. 012016). IOP Publishing.
- Al Shaaibi, M., Ali, J., Tsikouras, B., & Masri, Z. (2023). Environmental radioactivity assessment of the Brunei Darussalam coastline of the South China Sea. *Environmental Pollution*, 323, 121288.
- Amwaalanga, M. N., Onjefu, S. A., Zivuku, M., & Hamunyela, R. H. (2019). Assessment of natural radioactivity levels and radiation hazards in shore sediments from the Zambezi River, Namibia. 13:75–83.
- Arnedo, M. A., Rubiano, J. G., Alonso, H., Tejera, A., González, A., González, J., ... & Bolivar, J. P. (2017). Mapping natural radioactivity of soils in the eastern Canary Islands. *Journal of environmental radioactivity*, 166, 242-258.
- Aytas, S., Yusan, S., Aslani, M. A., Karali, T., Turkozu, D. A., Gok, C., ... & Oguz, K. F. (2012). Natural radioactivity of riverbank sediments of the Maritza and Tundja Rivers in Turkey. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(13), 2163-2172.
- Azeez, H. H., Mansour, H. H., & Ahmad, S. T. (2020). Effect of Using Chemical Fertilizers on Natural Radioactivity Levels in Agricultural Soil in the Iraqi Kurdistan Region. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(2).
- Belyaeva, O., Movsisyan, N., Pyuskyulyan, K., Sahakyan, L., Tepanosyan, G., & Saghatelyan, A. (2021). Yerevan soil radioactivity: Radiological and geochemical assessment. *Chemosphere*, 265, 129173.
- Beretka, J., & Mathew, P. J. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health physics*, 48(1), 87-95.
- Çelik, N., Çevik, U., Çelik, A., & Kucukomeroglu, B. (2008). Determination of indoor radon and soil radioactivity levels in Giresun, Turkey. *Journal of environmental radioactivity*, 99(8), 1349-1354.
- Chussetijowati, J., Seno, H., & Muliawan, D. (2022). Environmental Radioactivity Concentrations and Assessment of Radiological Hazards in Soil Around Bandung Nuclear Area. *Computational And Experimental Research In Materials And Renewable Energy*, 5(2), 92-104.
- Dizman, S., Akdemir, T., Yeşilkanat, C. M., Nevruzoglu, V., Bal, E., & Keser, R. (2022). Radiometric mapping and radiation dose assessments in sediments from Şavşat Black Lake, Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 331(6), 2533-2544.
- Dizman, S., Akdemir, T., Yeşilkanat, C. M., Nevruzoglu, V., Bal, E., & Keser, R. (2022). Investigation and mapping of natural and artificial radioactivity in sediment samples from Borçka Black Lake, Artvin-Turkey. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-15.
- Duong, V. H., Duong, D. T., Bui, L. V., Kim, T. T., Bui, H. M., Tran, T. D., ... & Nguyen, T. D. (2023). Radiological Hazard Assessment of High-Level Natural Radionuclides in Surface Sediments Along Red River, Vietnam. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1-12.
- El Samad, O., Baydoun, R., Nsouli, B., & Darwish, T. (2013). Determination of natural and artificial radioactivity in soil at North Lebanon province. *Journal of environmental radioactivity*, 125, 36-39.

- Evrard, O., Chaboche, P. A., Ramon, R., Foucher, A., & Laceby, J. P. (2020). A global review of sediment source fingerprinting research incorporating fallout radiocesium (^{137}Cs). *Geomorphology*, 362, 107103.
- Guagliardi, I., Rovella, N., Apollaro, C., Bloise, A., Rosa, R. D., Scarciglia, F., & Buttafuoco, G. (2016). Modelling seasonal variations of natural radioactivity in soils: A case study in southern Italy. *Journal of Earth System Science*, 125, 1569-1578.
- Güher, H., & Demir, Y. (2018). Tunca Nehri'nin (Edirne) Rotifera Faunası ve Kommunité Yapısı. *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 14(2), 125-137.
- Hannan, M., Wahid, K., & Nguyen, N. (2015). Assessment of natural and artificial radionuclides in Mission (Texas) surface soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 305, 573-582.
- İsel, P., Sahin, L., Hafizoğlu, N., Ganioglu, E., & Mülayim, A. (2023). Natural and artificial radioactive pollution in sediment and soil samples of the Bosphorus, Istanbul. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(27), 70937-70949.
- Isinkaye, M. O., & Emelue, H. U. (2015). Natural radioactivity measurements and evaluation of radiological hazards in sediment of Oguta Lake, South East Nigeria. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(3), 459-469.
- Jahan, I., Ali, M. L., Haydar, M. A., Ali, M. I., Paul, D., & Islam, S. M. A. (2016). Distribution of natural and probable artificial radioactivity in the sediment and water samples collected from low-lying areas of Savar industrial zone, Bangladesh. *Journal of Nuclear and Particle Physics*, 6(2), 25-34.
- Jasaitis, D., Klima, V., Pečiulienė, M., Vasiliauskienė, V., & Konstantinova, M. (2020). Comparative assessment of radiation background due to natural and artificial radionuclides in soil in specific areas on the territories of state of Washington (USA) and Lithuania. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 1-10.
- Kang, T. W., Park, W. P., Han, Y. U., Bong, K. M., & Kim, K. (2020). Natural and artificial radioactivity in volcanic ash soils of Jeju Island, Republic of Korea, and assessment of the radiation hazards: importance of soil properties. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 323, 1113-1124.
- Kibaroglu, A., Klaphake, A., Kramer, A., Scheumann, W., & Carius, A. (2005). Cooperation on Turkey's transboundary waters. Status Report commissioned by the German Federal Ministry for Environment Nature Conservation and Nuclear Safety, F+ E. Project, (903), 19.
- Kumar, D., Gautam, Y., Sharma, A., Kumar, V., Tripathi, A., Kumar, S., ... & Kumar, A. (2021). Distribution of natural and artificial radioactivity concentration in soils of two districts (Ballia and Deoria) of Uttar Pradesh, India. *Radiation Protection & Environment*, 44(2).
- Lopez-Perez, M., Martin-Luis, C., Hernandez, F., Liger, E., Fernandez-Aldecoa, J. C., Lorenzo-Salazar, J. M., ... & Salazar-Carballo, P. A. (2021). Natural and artificial gamma-emitting radionuclides in volcanic soils of the Western Canary Islands. *Journal of Geochemical Exploration*, 229, 106840.
- Margineanu, R. M., Ranca, A., Bolos, P., Gomoiu, M. C., Simion, C., Tobosaru, V., & Blebea-Apostu, A. M. (2018). Natural and artificial radionuclides distribution in soil in Murfatlar area, Dobrogea region, Romania. *Romanian Journal in Physics*, 63(809), 1-10.
- Özden, S., & Aközcan, S. (2021). Natural radioactivity measurements and evaluation of radiological hazards in sediment of Aliğa Bay, İzmir (Turkey). *Arabian Journal of Geosciences*, 14, 1-14.
- Özden, S., & Aközcan Pehlivanoglu S. (2023). Natural and Artificial Radioactivity Concentrations and Health Risks due to Radionuclides in the Soil of Nevşehir (Cappadocia). *International Journal on Applied Physics and Engineering*, 2, 144-151.
- Özkan, N. (2019). Tunca Nehri'nde (Edirne, Türkiye) Trichoptera ve Ephemeroptera (Insecta) Faunasının Farklı Yaprak Paketlerinde Koloni Oluşumlarının İncelenmesi. *Acta Aquatica Turcica*, 16(3), 423-432.
- Pelić, M., Mihaljev, Ž., Živkov Baloš, M., Popov, N., Gavrilović, A., Jug-Dujaković, J., & Ljubojević Pelić, D. (2023). The Activity of Natural Radionuclides Th-232, Ra-226, K-40, and Na-22, and Anthropogenic Cs-137, in the Water, Sediment, and Common Carp Produced in Purified Wastewater from a Slaughterhouse. *Sustainability*, 15(16), 12352.

- Rahman, R., Rahman, M. M., & Khanam, T. (2020). Corresponding Estimation of Activity Concentration of ²³²Th, ¹³⁷Cs, and ⁴⁰K in soil in Bangladesh. *Journal of Nuclear and Particle Physics*.
- Saç, M. M., Ortabuk, F., Kumru, M. N., Ichedef, M., & Sert, Ş. (2012). Determination of radioactivity and heavy metals of Bakırçay river in Western Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(10), 2494-2499.
- Shahroudi, S. M. M., & Pourimani, R. (2023). Pollution distribution caused by natural and artificial radionuclide in water and sediments of the International Miankaleh Lagoon in north of Iran. *Environmental Advances*, 100413.
- Smail, J. M., Mansour, H. H., & Ahmad, S. T. (2023). Evaluation of radiological hazards in lower zab river sediments. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1-17.
- Taskin, H., Karavus, M., Ay, P., Topuzoglu, A., Hidiroglu, S., & Karahan, G. (2009). Radionuclide concentrations in soil and lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in Kirklareli, Turkey. *Journal of environmental radioactivity*, 100(1), 49-53.
- UNSCEAR (2000). "Sources and biological effects of ionizing radiation," Report to general assembly, with scientific annexes, United Nations, New York.
- Yablokov, A. V., Nesterenko, V. B., & Nesterenko, A. V. (2009). Chapter III. Consequences of the Chernobyl catastrophe for the environment. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1181(1), 221-286.
- Yakovlev, E., & Puchkov, A. (2020). Assessment of current natural and anthropogenic radionuclide activity concentrations in the bottom sediments from the Barents Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111571.
- Zaim, N., & Atlas, H. (2016). Assessment of radioactivity levels and radiation hazards using gamma spectrometry in soil samples of Edirne, Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310, 959-967.

To Cite: Kavrut, E. & Yurt, B. 2023. Optimization of Gluten- Free Semolina Dessert (Revani) Formulation Including Different Flours: Response Surface Methodology. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 244-256.

Optimization of Gluten- Free Semolina Dessert (Revani) Formulation Including Different Flours: Response Surface Methodology

Enes KAVRUT^{1*}, Bayram YURT²

Highlights:

- Alternative dessert
- Celiac syndrome
- Different flour types
- Optimization

Keywords:

- Semolina dessert gluten-free
- Celiac
- Response surface methodology

ABSTRACT:

Celiac syndrome occurs as a result of the deterioration of the natural structure of the intestine due to the consumption of foods containing gluten. Since semolina dessert contains gluten protein, it cannot be consumed by celiac patients. The production of alternative gluten-free products shows that these products are of great importance for this patient group. In this study, gluten-free semolina dessert formulations using rice flour (RF) and buckwheat flour (BWF) and chestnut flour (CF) were optimized using Response Surface Methodology (RSM). Potato Starch (PS) was added to the samples containing BWF and CF. It was determined that the addition of PS increased the processibility of the flour of the semolina dessert prepared with chestnut flour and the consumability of the semolina dessert prepared with buckwheat flour. It was determined that the use of different grades of flour, potato starch/corn semolina mixture, egg white and yolk powder and drinking water increased the volume, symmetry index, chewiness and texture values of the sample ($p < 0.05$). When all components are taken into account, in BWF formulation (62.5/37.5) % flour/corn semolina mixture, 75.85% drinking water 14.73 egg white and yolk powder (same amount) and (50/50) flour/corn semolina mixture in RF formulation, % 81.46, drinking water 14.91% yolk and egg white powder (same amount), in CF formulation (50/50) flour/corn semolina mixture, 60.30% water when drinking, 14.95% egg white and yolk It was possible to produce gluten-free semolina, which is the closest dessert to the control sample semolina dessert by using powdered semolina. As a result of the sensory scores of the prepared revanis (with different formulations), the control sample, rice, chestnut and buckwheat semolina dessert got the highest score, respectively.

¹ Enes KAVRUT ([Orcid ID: 0000-0003-1808-9309](https://orcid.org/0000-0003-1808-9309)), İğdır Vocational School, Hotel, Restaurant and Catering Services Department İğdir, Türkiye

² Bayram YURT ([Orcid ID: 0000-0001-5447-1586](https://orcid.org/0000-0001-5447-1586)), Bingöl University, Faculty Engineering-Architecture Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Enes Kavrut, e-mail: eneskavrut.gm@hotmail.com

This study was summarized from the Master Thesis of the author named "A study on gluten-free dessert (revani) production Abstract part of this thesis was presented as a poster presentation in 2nd Congress on Food Structure & Design- Akdeniz University, Turkey (26-28 October 2016 Porto Bello Hotel, Antalya- www.fsd2016.org)

INTRODUCTION

Celiac (celiac/coeliac/sprue) is a disease characterized by an immune system-related intestinal problem resulting from the interaction of genetic factors (Anonymous, 2014). When people with celiac disease consume foods that contain gluten, their immune system is stimulated, leading to inflammation in the inner surface of the intestines. As a result, the consumption of gluten-containing foods by individuals with celiac disease reduces the absorption of some nutrients and causes deficiencies of essential substances for the body (Gallagher et al., 2004). Some cases are asymptomatic and some may present with a wide variety of clinical symptoms. In such cases, early diagnosis is important. Otherwise, it may result in death. The incidence of celiac disease varies between 1 percent and 3 per thousand. In Turkey, it is estimated that there are between 250 thousand and 750 thousand celiac patients. However, only 10 percent of them are diagnosed, which means that an estimated number of 25 thousand to 75 thousand patients are expected to be undiagnosed (Aydoğdu et al., 2005). When this is the case, the product range of celiac patients should be expanded significantly. The majority of studies conducted so far have focused on bread and cake products. This highlights the significance of the work we aim to undertake, as it will provide a fresh perspective on sweet products that can be safely consumed by individuals with celiac disease. Gluten is a protein found in grains, especially wheat. In addition, celiac patients feel discomfort when cereal products such as rye, barley and oats are consumed (İşleroglu et al., 2008). For this, alternative product groups that do not contain gluten and also have nutritional and functional properties should be preferred (Rai et al., 2018). According to Lai (2001), rice protein does not contain wheat protein, which is responsible for providing dough structure. On the other hand, buckwheat protein offers high nutritional value and a superior amino acid profile compared to bread wheat proteins, making it a favorable choice for incorporating into gluten-free food products. Chestnut flour contains essential amino acids and high-quality protein (4-7%). In addition, it contains high sugar (20-32%), starch (50-60%), dietary fiber (4-10%) and low fat (2-4%). In this context, chestnut flour can be used in products prepared from gluten-free flour due to its rich nutritional value and health benefits (Yıldız and Yalçın, 2013). Semolina dessert, also known as revani, is a dessert that consistently claims its place as the highlight of our table during every meal. Gluten-free formulations of revani were developed using the Response Surface Method, incorporating various flour sources (rice flour, buckwheat flour, chestnut flour) suitable for consumption by individuals with celiac disease. The study aimed to investigate the effects of these ingredients on the characteristics of revani.

MATERIALS AND METHODS

In this study, special-purpose wheat flour (Söke Flour, Aydın) with 9.45% protein and 0.47% ash content were used for the production of control revani dessert, and three different flours were used for gluten-free revani dessert. These; Buckwheat flour with 10.32% protein, 1.93% ash (Fitmek, İzmir) and chestnut flour with 5.45% protein and 2.1% ash (Kafkas, Pasta Confectionery Industry and Trade Inc., Bursa). Corn semolina (Semolina, Corn Semolina Food Industry and Trade Inc., Samsun), Ustam pastry and pastry oil (Marsan, Adana), egg powder (A.B Food, Balıkesir), milk powder (Pınar Milk, İzmir) was used. Potato starch (Soyyigit Food, Istanbul) was added to the formulas using chestnut flour and buckwheat flour. In addition, mono-diglycerides (MD), sodium stearyl-2-lactylate (SSL), (Polen Flour and Food Additives Industry Inc., Istanbul), baking powder (Dr. Oetker, İzmir), drinking water (Palandöken Desni, Erzurum) and crystal granulated sugar obtained from the market were used.

Formula Optimization and Revani Production

After conducting the Response Surface Method (RSM) trial, patterns were created for optimizing the formula of both control and gluten-free revanis. The revanis were then produced using a Kitchen Aid Mixer (Model KSM45) in accordance with the AACC standard Method 10-90 (AACC-2000). After placing the other components, except for water, into the mixing bowl, 60% of the water was added. The mixture was then mixed for 30 seconds at low speed (Revolution-2) and 4 min at medium speed (Revolution-4). Next, half of the remaining water was added and mixed for 30 seconds at cycle-2, followed by an additional 2 min of mixing at cycle-4. Finally, the rest of the water was added and mixed for another 30 seconds in cycle-2 and 2 min in cycle-4. After greasing the revani baking pans (\varnothing : 15 cm, height: 3.5 cm) with pan oil, the prepared revani dough was divided into two pans, with each pan containing approximately 250 g of dough. The controlled revani (CR) produced with wheat flour, revani produced with rice flour (RR), revani produced with chestnut flour (CNR), and revani produced with buckwheat flour (BWR) were baked in an oven (PS5. Köseoğlu Heat Company Istanbul) at a temperature of 150 ± 5 °C, determined through preliminary experiments. The cooking times were 28 min for CR, 29 min for RR, 32 min for BWR, and 27 min for CNR (Table 1).

Table 1. Fixed and optimized ingredients and ratios included in the formula of control and gluten-free revanis

Components	CR (g)	RR (g)	CNR (g)	BWR (g)
Wheat flour	7.5-17.5	-	-	-
Rice flour	-	50	-	-
Chestnut flour	-	-	25	-
Buckwheat flour	-	-	-	25-35
Corn semolina	-	50	50	30-50
Wheat semolina	85-95	-	-	-
Potato starch	-	-	25	25-35
Water	60-80	70-90	50-70	70-90
Sortening	43.75	43.75	43.75	43.75
Emulsifier	0.5	-	-	0.5
Sugar	50	50	50	50
Baking powder	5	5	5	5
Milk powder	7.5	7.5	7.5	7.5
Egg powder	10-20	10-20	10-20	10-20

Egg powder: (Egg white powder and egg yolk powder are in equal proportion.)

CR: Control revani, RR: Rice revani, CNR: Chestnut revani, BWR: Buckwheat revani

Revani Syrup (Sherbet)

While revani is baking in the oven, the revani syrup is prepared. The amount of syrup for revani is determined through preliminary experiments using the same measuring cups that were used for the revani dough. For the 250 g measuring cups, 200 g of granulated sugar and 250 mL of water were placed in a pot and boiled over low heat for about 15 min. The sherbet was stirred slowly with a spoon until it boils. When the sherbet starts to boil, 3-4 drops of lemon juice were added. Boiling was continued for about 3 min. Then, it was removed from the stove and allowed to rest for 5 min. In this way, the consistency of the revani syrup is increased. After coming out of the oven, the revani was left to cool for 2 h. Once it had cooled sufficiently, the syrup was poured slowly and evenly over the revani, allowing it to seep in from all sides. It was then left to rest for 30 min, allowing the revani to absorb the syrup.

Dough Properties

The weight of the revani dough produced during the research was determined using measuring cup. Then, the weight of the dough was divided by the weight of water in the same container and the density (g/mL) was calculated (Anonymous, 1995).

Revani Features

The volumes of revani produced in the study were determined according to the AACC (Method 10–91). Revanis were weighed 2 h after being removed from the oven. Subsequently, the specific volumes were calculated by dividing the measured volumes of the Revani by their respective weights (Anonymous, 1995). The volume and symmetry indices of the baked revani were measured by modifying the AACC template method (Methods 10–91). Revanis were carefully cut in the middle after cooling. A, B, C, D and E values were read in the revani section using the plastic measuring template (Figure 1). Subsequently, using these values, indices were calculated as follows: Volume index ($|B+C+D|$), Symmetry index ($|2*C-B-D|$), and Uniform index ($|B-D|$). The cooking loss percentage was determined by comparing the weights obtained 2 h after removing the revanis from the oven with their initial weights (Anonymous, 1995).

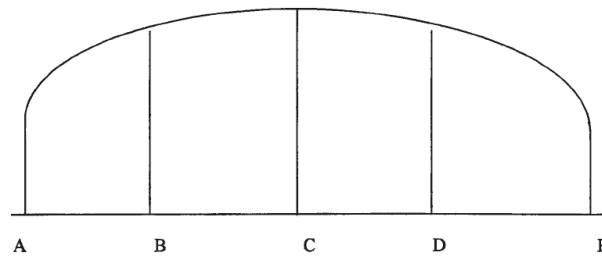


Figure 1. Measured points in the revani section

Determination of Textural Characteristics of Revanis

Textural properties of sherbet-less revanis were determined by TPA (Texture Profile Analysis) method using P/25 hardware in TA-XT Plus texture analyzer (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK). The test parameters are derived from a force-distance relationship. Based on these parameters, the following attributes were assessed: hardness, chewiness, gumminess, springness, and resilience. Hardness is determined as the maximum force recorded during the initial compression of the sample in the TPA test (the force required to compress the samples by 25%). The chewiness was obtained by multiplying the gumminess value with the elasticity value. Elasticity was calculated based on the time interval between the completion of the first compression and the initiation of the second compression. Gumminess was determined by multiplying the hardness and chewiness values. However, flexibility refers to the height value associated with the rebound that occurs in the revane after the applied pressure (Anonim, 2008).

Determination of Color Values of Revanis

The revanis were stored in JPG image format after being scanned using an HP Scan Jet 6400 C scanner with the HP Precision Scan LT program. Then L^* , a^* and b^* values were calculated in the Lab Color Mod (16 Bits/channel) settings of these images. When the L value is 100, it indicates that the color is white. If the L value is 0, it represents black. A positive a value corresponds to red, while a negative a value represents green. Similarly, a positive b value indicates yellow, while a negative b value signifies blue (Doğan, 2002).

Consumer Testing (Sensory Analysis)

Sensory evaluation is very important as it reflects the consumer's taste, appeal, wishes, and desires about the quality of the product. The sensory evaluation of the control revani and the gluten-free revani, produced as a result of the studies, was conducted by a panel consisting of 14 individuals most of whom were faculty members of the Food Engineering Department. The panelists consist of 5 females and 9 males and their age range is 30-40. Revanis were presented to the panelists in numbered sample

containers with water, crackers, and an evaluation form. The panel members independently evaluated these revani samples, considering parameters such as color, appearance, structure, odor, taste and aroma, crispness, mouthfeel, slice integrity, and overall acceptance. The evaluation form for each revani included these parameters, which were assessed using a hedonic scale (score ranges from 1 to 9). Then, the mean and standard errors of the given scores were calculated (Yildirim et al. 2018).

Statistical Analysis

The optimum levels of non-constant components in the formulation were determined by RSM for each revani. Revani desserts were prepared according to experimental design in order to performed gluten-free revani formulation closest to control revani dessert using StatGraphics Centrium 15.1 [StatGraphics, 2006] and CoStat statistical programs [CoHort, 2004]. CoStat statistics program was used for variance analysis and StatGraphics Centrium program was used for graphics.

The significance of the difference between the group means was determined using the LSD multiple comparison test at the $P < 0.05$ level. The sensory evaluation results, which were conducted in two replications with 14 panelists participating each time, were statistically analyzed.

RESULTS

Optimizing Control and Gluten-Free Revani Formulas

In the study, the optimal levels of flour-semolina mixture, water, and egg powder for achieving the best control revani were initially determined. The Response Surface Method (RSM) presented in Table 2 was employed for this purpose. For the control revani, wheat flour and wheat semolina were utilized. To optimize the gluten-free formulas, the proportions of all other ingredients, except for the flour-semolina mixture, water, and egg powder from the control formula, were kept constant. After preliminary trials, it was decided to use rice flour, buckwheat flour, and chestnut flour for the production of gluten-free revani. Certain levels of potato starch have been added to buckwheat flour and chestnut flour. Potato starch was preferred because it supported the results positively.

In the preliminary trials, positive results were obtained by using the desired amount of water [water (g)/100 g] for the control revani, which was approximately in the range of 70-75 g. In addition, the rate of egg powder used in revani formulas was chosen at the level of about 15% and the product was successful.

In preliminary trials, it was determined that the use of emulsifiers for rice revanis did not differ significantly in terms of volumetric and flexibility evaluations. In the preliminary trials, the potential of using potato starch alongside buckwheat flour was explored to mitigate its unique taste, odor, and aroma, which could adversely impact consumer appeal. By incorporating potato starch and harnessing its functional properties, instead of using buckwheat flour alone, highly positive results were achieved. When chestnut flour was used as the only ingredient, the desired revani texture could not be achieved. The chestnut flour made the dough challenging to work with and resulted in an unstable appearance when baked in revani pans. Nevertheless, due to its pleasant aroma during dough preparation and appealing odor, chestnut flour was preferred in gluten-free revani production. In order not to use chestnut flour alone, a specific amount of potato starch was added, leading to positive outcomes. As a result of the preliminary experiments, the proportion of chestnut flour in the total flour quantity was determined as 50%, while the ratio of potato starch was established as 50%.

In preliminary trials, it was determined that the use of emulsifiers for rice revanis did not differ significantly in terms of volumetric and flexibility evaluations.

Optimization of Gluten- Free Semolina Dessert (Revani) Formulation Including Different Flours: Response Surface Methodology

Table 2. Response Surface Method (RSM) trial design for control revani (CR) produced with wheat flour

Trial	WF-WS*	Water**	Egg powder***
1	1.00	-1.00	1.00
2	0.00	0.00	0.00
3	1.00	1.00	- 1.00
4	-1.00	1.00	1.00
5	- 1.00	-1.00	-1.00
6	0.00	0.00	0.00
7	-1.00	1.00	-1.00
8	0.00	0.00	0.00
9	1.00	1.00	1.00
10	-1.00	-1.00	1.00
11	1.00	-1.00	-1.00
12	0.00	0.00	0.00
13	1.63	0.00	0.00
14	0.00	-1.63	0.00
15	0.00	1.00	-1.63
16	0.00	1.63	0.00
17	0.00	0.00	1.63
18	0.00	0.00	0.00
19	1.63	0.00	0.00
20	0.00	0.00	0.00

*flour/semolina (g)/102.5 g flour: 1.00 = 7.5/95 g; 0.00 = 12.5/90 g; -1.00 = 17.5/85 g; 1.63 = 4.35/98.15 g; -1.63 = 20.65/81.85 g

**water (g)/102.5 g flour: 1.00 = 80 g; 0.00 = 70 g; -1.00 = 60 g; 1.63 = 86.33 g; -1.63 = 53.67 g

***egg powder (g)/102.5 g flour: 1.00 = 20 g; 0.00 = 15 g; -1.00 = 10g; 1.63 = 23.15g; -1.63 = 6.85 g

In the preliminary trials, the potential of using potato starch alongside buckwheat flour was explored to mitigate its unique taste, odor, and aroma, which could adversely impact consumer appeal. By incorporating potato starch and harnessing its functional properties, instead of using buckwheat flour alone, highly positive results were achieved. When chestnut flour was used as the only ingredient, the desired revani texture could not be achieved. The chestnut flour made the dough challenging to work with and resulted in an unstable appearance when baked in revani pans. Nevertheless, due to its pleasant aroma during dough preparation and appealing odor, chestnut flour was preferred in gluten-free revani production. In order not to use chestnut flour alone, a specific amount of potato starch was added, leading to positive outcomes. As a result of the preliminary experiments, the proportion of chestnut flour in the total flour quantity was determined as 50%, while the ratio of potato starch was established as 50%.

Dough density

While preparing the revani dough, since it traps plenty of air in the dough during the mixing process, it affects the cooking conditions of the revani and in this case, causes the density of the dough to decrease.

The density values of revani doughs were as follows: control revani (CR) had a density range of 0.83-0.94 g/mL, rice flour-based revani (RR) had a density range of 0.87-1.00 g/mL, buckwheat flour-based revani (BWR) had a density range of 0.84-1.01 g/mL, and chestnut flour-based revani (CNR) had a density range of 0.87-1.06 g/mL. The most important factor affecting the CR dough density was the different levels of water and egg components. While the dough density decreased as the amount of water used in the formula increased ($p < 0.05$), the density of the revani significantly increased with the increase in the amount of egg powder ($p < 0.01$). In the wheat flour/wheat semolina mixtures used in the formula, the effect of increasing the semolina ratio and decreasing the flour ratio on the dough density was found to be statistically insignificant ($p > 0.05$). The increase in the amount of water and eggs in rice and buckwheat revanis was statistically insignificant ($p > 0.05$). Chestnut flour-based revanine (CNR) the

increase in the amount of water added to the formula significantly decreased the dough density ($p < 0.01$), while the increase in the amount of egg powder increased the dough density at a statistically insignificant level ($p > 0.05$).

Volume

Volume is a particularly visually important criterion in the product. Revanis, which are full in terms of volume, indicate that the mixing stage of the product is stable and that the raw materials are chosen in close to optimum amounts. The volumes of Revanis ranged from CR (385-510 mL), RR (425 - 475 mL), BWR (390 - 580 mL) and CNR (390 - 490 mL), respectively. Increasing the amount of egg powder significantly increased the volume of revani ($p < 0.01$). The effect of the amount of water added to the formula on the volume of the revani is insignificant. Similarly, increasing the semolina ratio and decreasing the amount of flour in the control flour-wheat semolina mixture also have an insignificant effect on the volume of the revani. While the increase in the amount of egg powder in rice flour-based revanis increased the volume of the revani ($p < 0.05$), the increase in the amount of water significantly decreased the volume of the revani ($p < 0.01$). As the amount of egg powder increased in buckwheat revanis, the volumes of the obtained revanis increased significantly ($p < 0.01$). Additionally, the effect of decreasing the semolina ratio and increasing the flour ratio in the buckwheat flour-corn semolina mixture significantly increased ($p < 0.01$), while the increase in the amount of water decreased the volume of the revani ($p < 0.05$). In chestnut flour-based revanis, the increase in the amount of water and egg powder resulted in a statistically insignificant increase in the revani volume ($p > 0.05$).

Cooking loss

Considering the product's market supply, the cooking losses in the products play a significant role in the packaging design process. Cooking loss of revanis ranged between CR (7.53-19.71%), RR (9.08% - 22.3%), BWR (11.99% - 20.99%) and CNR (11.88% - 16.09%), respectively. In the wheat flour-wheat semolina mixture, the effect of increasing the semolina ratio and decreasing the flour ratio on the cooking loss of the control revani is statistically insignificant. Additionally, it was found that increasing the amount of egg powder had a statistically insignificant effect on reducing the cooking loss of revani ($p > 0.05$). Statistically the effect of increased amounts of egg and water on the cooking loss of rice revanis was also insignificant ($p > 0.05$). In the case of buckwheat flour-corn semolina mixture increasing the flour ratio and decreasing the semolina ratio resulted in a statistically reduction in the cooking loss of the revanis ($p > 0.05$). While the increase in the amount of water in chestnut revani increases the cooking loss ($p < 0.05$), the increase in the amount of egg powder has no effect on the cooking loss ($p > 0.05$).

Variation of Textural Properties in the Optimization of Revani Formulas

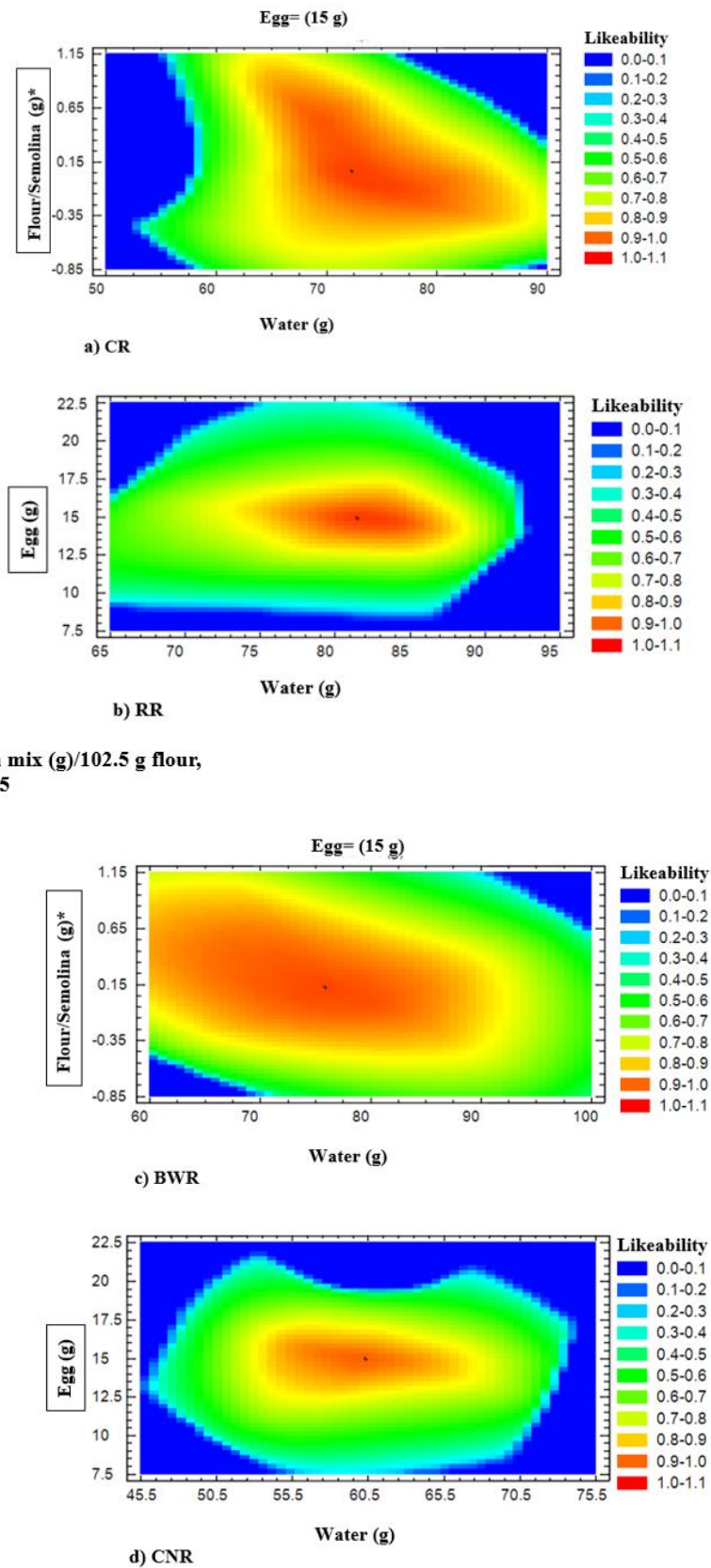
Hardness

It was observed that the increase in the amount of egg powder significantly increased the hardness of the control revanis ($p < 0.01$). However, the effect of increasing the semolina ratio and decreasing the flour ratio in the wheat flour/semolina mixture was found to be statistically insignificant ($p > 0.05$). Additionally, as the amount of egg powder increased in all groups, it was observed that the hardness of the revani increased significantly ($p < 0.01$). In the buckwheat flour/corn semolina mixture used in the formula, the effect of increasing the flour ratio and decreasing the semolina ratio on the hardness of the revani is insignificant ($p > 0.05$).

Gumminess and Chewiness

It was observed that as the amount of water ($p < 0.05$) and egg powder ($p < 0.01$) increased in all revani groups, the chewiness and gummy values of the revanis increased significantly.

Optimization of Gluten- Free Semolina Dessert (Revani) Formulation Including Different Flours: Response Surface Methodology



*flour/semolina mix (g)/102.5 g flour,
 0.13=11.85/90.65
 0.00= 12.5/90 g

*flour/semolina mix (g)/100 g flour,
 0.25=62.5/37.5
 0.00= 60/40 g

Figure 2. Total likeability values of revanis (CR, RR, BWR, CNR)

Resilience

The interaction of egg powder and water mixture and water and wheat flour-wheat semolina mixture is significant ($p < 0.01$). Increasing the semolina ratio and decreasing the flour ratio in the wheat flour - wheat semolina mixture hardens the revanis. However, increasing the amount of water reduces the flexibility of the revanis. The increase in the amount of egg powder increases the flexibility of the revani in a statistically insignificant way ($p > 0.05$). In the rice study, it was observed that as the amount of water added to the formula increased, it first decreased the flexibility of the revani, then increased it significantly ($p < 0.01$). The increase in the amount of egg powder increased the flexibility of the revani statistically insignificantly ($p > 0.05$). The effects of egg powder, buckwheat flour-corn semolina mixture and water amounts are significant ($p < 0.05$). In the study conducted with chestnut flour, it was determined that the flexibility of the products increased significantly as the amount of egg powder increased ($p < 0.01$).

Elasticity (Springness)

It was observed that as the amount of egg powder and water increased, the elasticity of control revanis ($p < 0.05$), rice and chestnut revanis ($p < 0.01$) increased. In buckwheat products, the increase in the amount of egg powder ($p < 0.001$) and water ($p < 0.05$) was found to be very important in terms of elasticity.

Formula Optimization

One of the most important methods desired in product development studies is the optimization of multiple factors and the use of likability values. For this purpose, RSM is widely used (Doğan and Yıldız, 2010). The likability value, which was used for the first time in 1965, was obtained by converting the examined quality characteristics to a scale ranging from 0 to 1. When all factors are considered collectively, the average likability value is obtained. This is the geometric mean of the likability values of each factor (Akbaş, 2009). It was possible to produce the closest gluten-free revani when using wheat flour - wheat semolina mixture of 11.85% - 90.65%, 72.25% water and 15.85% egg powder together with the fixed components in the control system. While using 81.46% water and 14.91% egg powder with fixed ingredients in RR, gluten-free revani can be produced closest to control revani dessert, while in BWR, buckwheat flour – corn semolina mixture with fixed ingredients is 62.5% - 37.5% (BWR : 31.25% buckwheat flour + 31.25% potato) starch), using 75.85% water and 14.73% egg powder, the closest gluten-free revani to the control revani was produced. Finally, in the CNR, when 60.30% water and 14.95% egg powder were used together with the fixed components, the closest revani to the control revani was produced (Figure 2).

Sensory Evaluation

Gluten-free revanis produced with control flour, rice flour, buckwheat flour and chestnut flour were subjected to sensory analysis. Panelists evaluated each revani in terms of colour, appearance, texture, odour, taste and aroma, crispness, mouthfeel, slice integrity and general acceptance (Table 3).

The differences between general acceptance and color ($p < 0.01$), as well as mouthfeel, appearance, and slice integrity ($p < 0.05$), which are parameters used in sensory analysis were statistically significant. Control revanis received the highest scores in terms of color, odor, taste, aroma, mouthfeel, and appearance, while buckwheat revani received the lowest scores.

While there was no statistically significant difference between the produced revani in terms of structure ($p > 0.05$), the highest score was rice revani, and the lowest score was gluten-free revani made with buckwheat flour. It is stated that revani made with buckwheat flour leaves a slightly bitter taste in the nose after swallowing. There is a significant difference between the produced revanis in terms of taste and aroma at $p < 0.01$ level. Control and rice revani received the highest score in terms of crispness,

Optimization of Gluten- Free Semolina Dessert (Revani) Formulation Including Different Flours: Response Surface Methodology

while buckwheat revani received the lowest score. Regarding slice integrity, rice revani obtained the highest score, while gluten-free revani made with chestnut flour received the lowest score. Overall, control revani received the highest score, whereas gluten-free revani made with buckwheat flour received the lowest score. In terms of likability, the revanis are ranked as follows: control revani, rice revani, chestnut revani, and buckwheat revani.

Table 3. Sensory evaluation scores of gluten-free revanis produced with control and three different formulas

Parameters	CR±SE	CNR±SE	BWR±SE	RR±SE	LSD	P-value
Color	7.93±0.27 ^b	6.64±0.27 ^b	5.96±0.27 ^a	7.54±0.27 ^a	0.77	0.0000
Appearance	7.61±0.25 ^a	6.64±0.25 ^{bc}	6.07±0.25 ^c	7.25±0.25 ^{ab}	0.72	0.0002
Structure	7.11±0.26 ^a	6.54±0.26 ^{ab}	6.36±0.26 ^b	7.21±0.26 ^a	0.73	0.0546
Odor	6.75±0.29 ^b	6.07±0.29 ^{ab}	5.68±0.29 ^{ab}	6.18±0.29 ^b	0.82	0.0812
Taste/Flavor	7.00±0.27 ^a	6.43±0.27 ^a	5.21±0.27 ^b	6.47±0.27 ^a	0.78	0.0001
Friability	6.96±0.29 ^a	5.96±0.29 ^b	5.82±0.29 ^b	6.96±0.29 ^a	0.83	0.0055
Mouthfeel	6.96±0.31 ^a	6.25±0.31 ^a	5.04±0.31 ^b	6.61±0.31 ^a	0.87	0.0002
Slice integrity	7.29±0.27 ^a	6.21±0.27 ^b	6.36±0.27 ^b	7.64±0.27 ^a	0.78	0.0005
General Admission	7.25±0.25 ^a	6.61±0.25 ^a	5.36±0.25 ^b	6.89±0.25 ^a	0.73	0.0000

All parameters were compared separately. Different lowercase letters within each parameter indicate significant variation

*CR= control revani; CNR= chestnut revani; RR= rice revani; BWR= buckwheat revani

(by LSD test, $p < 0.05$; SE: standard error.

DISCUSSION AND CONCLUSION

Gluten-free revanis prepared as RR, BWR and CNR optimized in the gluten-free revani production study were compared with the CR produced with wheat flour. The Response Surface Method (RSM) was used in the optimization phase. Water levels, egg powder amounts, starch amounts, flour and semolina ratios played an important role in obtaining the best revani. Many additives are used in the production of gluten-free revani (Sciarini at al., 2023). Emulsifier levels (0.6, 0.8, 1.0, 1.2) and varieties (DATEM, SSL, MDG) were tested in the preliminary trials of making rice revani. Emulsifier was not used in gluten-free rice revanis and gluten-free chestnut revanis, since no significant difference was detected in terms of textural and volumetric properties in the preliminary trials. Egg yolk powder and egg white powder were used as eggs. In order to stabilize the egg yolk-white ratio, the use of eggs sold in the market was not preferred during the study.

It has been stated that the use of eggs in cake production contributes to the formation of a protein matrix in the cake, provides volume increase by effective rising, gives the cake a crispy structure, adds nutrients, color and flavor (Pylar, 1988; Maziya-Dixon et al., 1994).

It was decided to use powdered milk instead of yogurt, which is usually used in Revani products. Thus, the irregular fluctuations in the ratio of water and dry matter, which may occur with the addition of yogurt, are prevented. In a study on gluten-free tulumba, the increase in the ratio of potato starch in corn flour-potato starch and buckwheat flour-potato starch mixtures decreased the firmness value of the tulumba and masked the undesirable unique taste and aroma of corn flour (Bulut, 2014).

In gluten-free revanis made with buckwheat and chestnut flour, the dough was supplemented with certain percentages (30, 40, 50) of potato starch and lentil starch. During the preliminary trials, potato starch demonstrated the best performance in terms of taste, aroma, and structure among the added starches. Due to the distinctive aroma, scent, and taste of buckwheat flour, which could yield unfavorable taste results in revani, gluten-free potato starch made with buckwheat flour was utilized instead.

In a study on the chemical, nutritional and technological properties of buckwheat; It was stated that tissue durability increased and cooking losses decreased in a noodle product made using buckwheat

flour. It has been reported that while biscuit products have high moisture and aw values, sugar, protein and aroma components are higher in bread (Yıldız and Yalçın, 2013). The preference for buckwheat flour in Revani dessert can be associated with this feature of the flour. In the gluten-free cake study in which chestnut flour-potato starch was used, the increase in starch increased the specific volume of the cakes and decreased the hardness value (Yıldız, 2010). In the revani study, the use of potato starch increased the volumetrically and decreased the hardness value, especially in the buckwheat revani.

Shih et al. (2006) conducted a study investigating the impact of incorporating 10-40% sweet potato flour into rice flour for gluten-free pancake production. They found that the hardness and chewiness values of the pancakes decreased with the increase in potato flour content. In the present revani study, potato starch was not added to the rice flour-based revani. As a result, the high hardness and chewiness values observed in the revani align with these findings.

Kadan et al. (2001) reported in their study that rice bread produced using a bread machine had a lower volume, a harder texture, and was more prone to retrogradation during storage than wheat bread. In our study of revani, it was seen that the volume of the revani produced with rice flour is lower than the ones produced with other flours, and the structure is firmer.

Corn flour, starch, rice flour, and other starches are commonly utilized in the preparation of gluten-free products due to their absence of gluten proteins, which are crucial for bakery product production (Sivaramakrishan et al., 2004). In the revani study, the addition of gluten-free ingredients like corn semolina and chestnut flour to the mixture resulted in improved dough workability, as well as the creation of a firm and voluminous revani.

The ingredients used in the production of gluten-free revani prepared with different flours (corn, rice, potato) and starches (corn, tapioca) affected the air bubbles in the product. Additionally, revani made with corn (62.5%) and rice (37.5%) flour mixtures had better sensory properties (Yildirim et al., 2018).

In a study on the evaluation of bread, cake and biscuit varieties prepared with chestnut flour and gluten-free flours for celiac patients by sensory analysis, bread produced from a single type of flour was discussed in terms of general desirability. In the study, it was determined that the products prepared from chestnut flour were the most preferred products among the groups (Seferoğlu, 2012). Due to this particular characteristic of chestnut flour, it can be considered a crucial choice in the gluten-free revani study compared to other flours. In a study on gluten-free noodles, it was found that the noodles needed to absorb a significant amount of water during cooking. Insufficient water absorption resulted in the noodles being hard after cooking (Bhattacharya et al., 1999). In the production of revani, water is added to the dough in specific proportions to ensure that the semolina absorbs water during cooking and swells. This contributes to maintaining moisture within the revanis, preventing early hardening and avoiding crust burning during cooking.

The amount of water added to the medium constituted an important criterion in terms of volume in the revanis. The fact that the amount of water is above or below the optimum has led to volume losses in the revanis. While the decrease in the amount of water is desired in terms of volume, it is not desired in terms of structure. Another important criterion in the optimization of revani is the amount of egg powder. Egg powder holds a significant role in revanis as it provides essential protein for achieving the desired volume, shaping the dough, and enhancing the overall appeal of gluten-free preparations.

Since gluten-free revanis are devoid of gluten, eggs have a great role in this context. Egg powder played an important role in eliminating the deficiency of gluten protein, and contributed to the volume

and structure of the revani together with milk powder. Egg powder at the rate of 15% was effective in obtaining the optimum level of product.

Upon considering all the revanis, the scores provided by the panelists indicate that the gluten-free revanis performed comparably to the control revanis. The lower score for gluten-free revani made with buckwheat flour can be attributed to the distinctive flavor associated with buckwheat flour. Furthermore, the study suggests that it has reached an acceptable level, taking into account the unique aroma and slightly bitter taste of corn semolina, as well as consumers' perceptions of consuming revanis made with wheat flour and wheat semolina.

The study, it was helped to meet the sweet demands of celiac patients and an alternative was presented to them. Economically; It is thought that it will provide a great advantage to consumers in terms of being a product that can be easily offered on dessert menus, in cafes and discount stores.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by a grant (2014-FBE-L05). The authors would like to thank Chairmanship of Scientific Research of Iğdır University for financial support

Conflict of Interest

Kör makalede bu alan boş bırakılmalıdır. Bu bölüm başlık sayfasında yazılmalıdır.

Yazar Katkısı

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

REFERENCES

- Akbaş, Ö. (2009). Kek üretiminde ekzopolisakkaritlerin kullanımı. Yüksek lisans tezi. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>.
- AACC. (2000). Approved methods of the AACC (10th Ed). St. Paul, MN, USA: American Association of Cereal Chemists.
- Anonim. (1995). Approved methods of the american association of cereal chemists, 9th Ed. *American association of cereal chemists*, St. Paul, MN, USA.
- Anonim. (2008). <http://www.stablemicrosystems.com/casestudies.htm>.
- Anonim. (2014). <https://www.glutensiz.info>. Erişim Tarihi:18.12.2014.
- Aydoğdu, S. and Tümgör, G. (2005). Çölyak hastalığı. *Güncel Pediatri*, 3 (1), 47-53.
- Bhattacharya, M., Zee, S. Y., & Corke, H. (1999). Physicochemical properties related to quality of rice noodles, *Cereal Chemistry*, 76 (6), 861-867.
- Bulut, B. (2013). *Glutensiz tulumba tatlısı üzerine bir araştırma*. Yüksek lisans tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Iğdır. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>.
- CoHort, (2004). Costat useric guide. CoHort software, Monterey, CA
- Doğan, İ.S. (2002). Bisküvi üretiminde kalite kriteri olarak renk ölçümüne yeni bir yaklaşım. Türkiye 7. Gıda Kongresi, (462). 22–24 Mayıs 2002. Ankara.
- Doğan, İ.S., & Yıldız, Ö. (2010). Multiple response optimization for the development of reduced fat cake proceedings. *Food Manufacturing Efficiency*, 3(1): 35–40.
- Gallagher, E., Gormley, T. R., & Arendt, E.K. (2004). Recent advances in formulation of gluten-free cereal-based products. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 143-152.
- İşleroğlu, H., Dirim, S., ve Ertekin, F. (2008). Gluten içermeyen, hububat esaslı alternatif ürün Formülasyonları ve üretim teknolojileri. *Gıda*, 34 (1): 29-36

- Kadan, R.S., Robinson, M.G., Thibodeaux, D.P., & Pepperman, A.B.Jr. (2001). Texture and other physicochemical properties of whole rice bread. *Journal of Food Science*, 66: 940–944
- Lai, H.M. (2001). Effects of rice properties and emulsifiers on the quality of rice pasta. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82: 203-216.
- Maziya-Dixon, B. B., Klopfenstein, C. F., & Walker, C. E. (1994). Freeze-dried wheat water solubles from a starch-gluten washing stream: functionality in angel food cakes and nutritional properties compared with oat bran. *Cereal Chemistry*, 71(3):287-291.
- Pyler, E. J. (1988). *Baking science and technology*. Sosland publishing company, U.S.A., 1345 p.
- Rai, S., Kaur, A., & Chopra, C. S. (2018). Gluten-free products for celiac susceptible people. *Frontiers in nutrition*, 5, 116.
- Sciarini, L., Palavecino, P. M., & Ribotta, P. D. (2023). Use of additives in gluten-free formulations. In *designing gluten free bakery and pasta products*. 115-161. Cham: Springer International Publishing.
- Seferoğlu, B. (2012). *Çölyak hastalarına yönelik kestane unu ve glutensiz unlarla hazırlanan ekmek, kek ve bisküvi çeşitlerinin duyu analizi ile değerlendirilmesi*. Yüksek lisans tezi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Beslenme ve Diyetetik, Ankara.
- StatGraphics. (2006). StatGraphics Centrium Release 15.1. Warrenton, Virginia: Statpoint Inc.
- Sivaramakrishnan, H. P., Senge, B., & Chattopadhyay, P. K. (2004). Rheological properties of rice dough for making rice bread. *Journal of Food Engineering*, 62(9), 37–45.
- Yıldız, Ö. (2010). *Farklı Formülasyon, pişirme ve depolama sürelerinin glutensiz kek kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması*. Doktora tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Van.
- Yıldız, N., ve Yalçın, E. (2013). Karabuğdayın (Buckwheat) kimyasal, besinsel ve teknolojik özellikleri. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bolu. *Gıda Dergisi* 38(6) 383-39.
- Yildirim, R. M., Gumus, T., & Arici, M. (2018). Optimization of a gluten free formulation of the Turkish dessert revani using different types of flours, protein sources and transglutaminase. *LWT*, 95, 72-77.

Atf İçin: Altun, İ. (2024). Peynir Altı Suyunda Üretilen Ekzopolisakkaritlerin Stabilizatör Olarak Kullanımının Dondurmanın Bazı Fiziksel, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkileri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 257-270.

To Cite: Altun, İ. (2024). The Effects of Using Exopolysaccharides Obtained from Whey as Stabilizers on Some Physical, Sensorial and Microbiological Properties of Ice Cream. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 257-270.

Peynir Altı Suyunda Üretilen Ekzopolisakkaritlerin Stabilizatör Olarak Kullanımının Dondurmanın Bazı Fiziksel, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkileri

İbrahim ALTUN^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Ekzopolisakkaritlerin dondurmaların renk, duysal ve mikrobiyolojik özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir

Anahtar Kelimeler:

- Dondurma
- Ekzopolisakkarit
- Peynir Altı Suyu
- Stabilizatör

ÖZET:

Yapılan çalışmada, peynir altı suyundan elde edilen ekzopolisakkaritlerin (EPS), dondurma üretiminde stabilizatör olarak kullanılmasının dondurmanın çeşitli özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İki değişik yoğurt kültürü kombinasyonu kullanılarak peynir altı suyundan EPS üretilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sadece EPS2 veya EPS2 + Xs karışımı ile üretilen dondurmaların bünye sıklık değerleri diğer dondurmaların değerlerinden önemli ölçüde düşük çıkmıştır ($P<0.01$). Ayrıca, EPS1 dondurması diğer dondurmaların renk değerlerine göre daha koyu ve yeşilimsi olarak saptanmıştır ($P<0.01$). Duyusal değerlendirmelere göre, sadece EPS1'den elde edilen dondurmaların renk bakımından diğer dondurmalarından istatistiksel olarak önemli derecede daha düşük olduğu tespit edilmiştir (5.96 puan, incelenen kritere bağlı olarak $P<0.01$ - $P>0.05$). Elde edilen dondurmalarda toplam aerobik mezofilik bakteri sayıları ve maya-küf miktarı çok düşük çıkmıştır. En yüksek bakteri sayısı 3.23 log kob/g, en yüksek maya-küf sayısı ise 1.12 log kob/g olarak saptanmıştır. Örnek farklılığı, bu mikrobiyel içerikleri üzerinde anlamlı bir etkiye sahip değildir ($P>0.05$). Ancak, dondurmaların toplam aerobik mezofilik bakteri sayıları depolama süresinin artışına bağlı olarak azalma göstermiştir.

The Effects of Using Exopolysaccharides Obtained from Whey as Stabilizers on Some Physical, Sensorial and Microbiological Properties of Ice Cream

Highlights:

- The effect of exopolysaccharides on the color, sensory and microbiological properties of ice creams was determined

Keywords:

- Ice cream
- Exopolysaccharide
- Whey
- Stabilizer

ABSTRACT:

In this study, the effects of using exopolysaccharides (EPS) derived from whey as stabilizers in ice cream production on various characteristics of ice cream were investigated. Exopolysaccharides (EPS) were produced from whey using two different yogurt culture combinations. According to the obtained results, the firmness values of ice creams produced solely with EPS2 or in combination with EPS2 + Xs were significantly lower than the values of other ice creams ($P<0.01$). Additionally, EPS1 ice cream was found to be darker and greener in color compared to other ice creams ($P<0.01$). According to sensory evaluations, the ice cream sample produced solely with EPS1 was found to be statistically significantly lower in color compared to other samples (5.96 points, depending on the criteria examined, $P>0.05$ - $P<0.01$). The total aerobic mesophilic bacteria content and yeast-mold content in the ice cream samples were found to be quite low. The highest bacterial counts were determined to be 3.23 log cfu/g and 1.12 log cfu/g for yeast-mold. Sample variation does not have a significant effect on these microbial contents ($P>0.05$). However, it has been observed that as the storage period increases, the total aerobic mesophilic bacteria count in the samples decreases.

¹İbrahim ALTUN ([Orcid ID: 0000-0003-2519-08000](https://orcid.org/0000-0003-2519-08000)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Özalp Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Teknolojisi Bölümü, Van/Özalp, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** İbrahim ALTUN, e-mail: ibrahimaltun@yyu.edu.tr

Bu çalışma İbrahim ALTUN'un Doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Son yıllarda probiyotik mikroorganizma bulunduran fermente süt ürünleri, yoğurt, dondurma, değişik peynir çeşitleri, süt tozu, tereyağı ve ayran gibi süt ürünlerinin tüketiminde hızlı bir artış olmuştur. Süt hemen hemen bütün gıda bileşenlerini yeterli ve dengeli miktarda yapısında bulundurmaktadır. (Pradhan ve Bhattacharyya, 2017; Gundewadi ve ark., 2018;). Günümüz şartlarında dayanıklı bir süt ürünü olan dondurma Dünya genelinde önemli bir gelişme kaydetmiştir. Dondurma, tatlandırıcılar, emülsifiyerler, stabilizatörler, süt yağı, süt yağsız kurumaddesi, çeşitli aroma ve renk maddeleriyle suyun karışımından oluşan bir süt ürünüdür. Bu karışım, dondurucularda işlenerek içerisine hava verilmesi suretiyle elde edilir (Goff ve Hartel, 2013).

Dondurma, sofralarımızda sıkça tercih ettiğimiz birçok tatlıya kıyasla düşük kalori içeriğine sahiptir. Bu sebeple diyet yapan bireyler için başka tatlılara harika bir alternatif sunmaktadır (Şimşek, 1997). Dondurma üretiminde, yeni proses basamakları kullanma veya üretim tekniğinde yenilikler yapma imkanı mevcuttur. Bu sayede, dondurmanın yapısı daha iyi stabilize edilebilir, iyi bir emülsiyon elde edilebilir, erime süreci yavaşlatılabilir, hacim artışı sağlanabilir, tekstürel nitelikleri geliştirilebilir ve duysal özellikleri artırılabilir (Tunçtürk ve ark., 2010; Adam, 2017; Arslanoğlu, 2022). Kaliteli bir dondurma yapmak için, dondurma bileşiminin özelliklerine odaklanmak ve pastörizasyon, homojenizasyon gibi işlem basamaklarını etkin bir şekilde uygulamak önemlidir (Biasutti ve ark., 2013).

Son zamanlarda bitkisel polimerlerin bazı dezavantajlarından dolayı kullanımları sınırlandırılırken, bunların yerine süt ürünlerinde arzu edilen tekstür, viskozite ve stabilitenin sağlanmasında hayvansal ve bitkisel kaynaklı hidrokolloitler önerilmektedir (Soukoulis ve ark., 2010). Bazı LAB (Laktik Asit Bakterileri) suşları, hücre duvarının dışında da polisakkaritler üretirler ve bu polisakkaritlere ekzopolisakkarit (EPS) adı verilmektedir (Hassan ve ark., 2001). EPS'ler, doğal bir hidrokolloit olarak, bazı durumlarda ticari stabilizatörlere göre üstünlük sağlayabilirler (Karademir-Şanlı, 2006; Zhang ve ark., 2017; Altun, 2018). Ayrıca, EPS'ler, protein matriksiyle etkileşime geçerek proteinlerin su bağlama kapasitesini artırma yönünde olumlu bir etki yaparlar. Bu özellikleri sayesinde, EPS'ler süt ürünlerinin tekstürü ve kalitesi üzerinde önemli bir rol oynarlar (Amatayakul ve ark., 2005). EPS'lerin özellikle, nihai ürünlerin dokusu ve stabilitesi üzerinde olumlu etkileri olduğu bilinmektedir (Dertli ve ark., 2016). Son araştırmalar, EPS üreten LAB suşlarının insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri olduğunu göstermiştir. Bu uygulama, ürünlerin sağlık yararlarını artırmak ve kalitesini iyileştirmek için yaygın bir şekilde benimsenmiştir (De Vuyst ve ark., 2003). EPS'lerin bu özelliklerinden dolayı süt ve süt ürünlerinde kullanım imkânları her gün biraz daha artmaktadır. Bu araştırma, EPS'lerin dondurma üretiminde stabilizatör olarak kullanılmasının dondurmaların fiziksel, duysal ve mikrobiyolojik özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikleri belirlemeyi hedeflemiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

EPS elde etmek için laboratuvar ortamında beyaz peynir üretim aşamaları uygulanarak üretilen peynirlerden peynir altı suyu (PAS) kullanılmıştır. EPS üretiminde kullanılan suşlar, farklı ülkelerden ve farklı firmalardan temin edilmiştir. Hollanda merkezli Delvo (YS-140), Danimarka merkezli Chr. Hansen (YC-350; YC-370), Fransa merkezli Danisco (YD-MIX 161 LYO 200) ve İtalya merkezli Sacco (Y1.70F) firmaları tarafından sağlanmış olan suşlar, EPS üretiminde kullanılmıştır. Ek olarak, köy şartlarında, ticari yoğurtlardan ve piyasadan temin edilen yoğurtlardan EPS üreten suşların izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu suşların izolasyonu, EPS üretimi olduğu belirlenen yoğurtlardan alınan örneklerin M17 agar ve MRS agar ortamlarına ekilmesi ve gelişen kolonilerin yağsız süt tozu ile

rekonstitüye edilen sütte çoğaltılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Dondurma yapımında kullanılan süt, süt tozu ve krema, yerel bir süt işletmesi olan Aymira Süt Ürünleri (Van, Organize Sanayi Bölgesi) ve piyasadan sağlanmıştır. Üzerinde çalışılan dondurma örnekleri laboratuvarında elde edilmiştir. Değişik stabilizatörler (ksantan gam, CMC ve karragenan,) ve emülgatör (Mono-digliserit) ise Puratos Gıda (İstanbul) gibi ilgili firmalardan sağlanmıştır. Ön çalışmalardan tespit edilen sonuçlara göre, CMC (karboksi metil selüloz) ve Xs (ksantan gam) stabilizatörleri ile birlikte elde edilen EPS'ler, gerçek denemede kullanılmıştır.

Peynir altı suyunun ve EPS'nin üretimi

Peynir altı suyu (PAS), beyaz peynir üretim teknikleri kullanılarak laboratuvarında üretilen peynirlerden sağlanmıştır. Beyaz peynir eldesinde, 30 dakika süreyle, 65 °C'de pastörize edilmiş süt kullanılmıştır. PAS'ın bileşiminin orijinal haliyle korunabilmesi amacıyla, CaCl₂ veya starter kültür gibi yöntemlere başvurulmamıştır. Ekzopolisakkarit elde etmek için, Tunçtürk (2009) tarafından önerilen yöntemden yararlanılmıştır. Ekim yapılan numuneler üç gruba ayrılmıştır. Birinci grup, 42 °C'de 16 saat boyunca inkübe edilmiştir. İkinci grup ise 32 °C'de 16 saat inkübe edilmiştir. Üçüncü grup ise, önce 2 saat boyunca 42 °C'de bekletildikten sonra 14 saat boyunca 32 °C'de inkübe edilmiştir. Ekzopolisakkaritlerin konsantre edilmesi ve dondurma üretiminde kullanılacak hale getirilmesi için diyaliz tüpünden faydalanılmıştır. Bu işlem, ekzopolisakkaritlerin içerdiği suyun soğuk fön yöntemiyle buzdolabında buharlaşması yoluyla su kaybı sağlanarak konsantrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Deneme planı ve dondurmaların bileşimi

Dondurmaların bileşimi ve deneme planı, Altun ve Tunçtürk (2020)'e göre yapılmıştır.

Metot

Dondurma örneklerinde fiziksel, duyuusal ve mikrobiyolojik analizler

Dondurmalarda pıhtı direnci ve yapışkanlığı, Tekstür Analiz Cihazı (TAXT Plus Texture Analyser) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Renk ölçümleri (Lovibond RT-300 Series, ABD) Yeşilsu, (2006), Aliyev, (2006)'e göre yapılmıştır. Mikrobiyolojik analizler, Halkman, 2005'e göre, duyuusal değerlendirmeler ise Roland ve ark.(1999)'na göre saptanmıştır.

İstatistiksel analiz

Veriler SPSS paket programı yardımıyla değerlendirilmiştir. Veriler varyans analizine tabi tutularak aralarındaki farklılıklar Tukey çoklu karşılaştırma testiyle belirlenmiştir (Altun ve Tunçtürk., 2020).

BULGULAR VE TARTIŞMA

EPS üretim kapasiteleri ve EPS'lerin viskozitesi Altun ve Tunçtürk (2020)'e göre yapılmıştır.

Fiziksel Özellikler

Tekstürel Özellikler

Bünye sıklığı ve yapışkanlık oranları

Dondurma örneklerinin bünye sıklığı ve yapışkanlık değerleri depolama sürecinden etkilenmiştir (Çizelge 1). Dondurma örneklerine ait bünye sıklığı değerlerinin toplu olarak verildiği Şekil 1 incelendiğinde, CMCEPS2 örneğinde depolama süresince bünye sıklığı bakımından değerlerde bir düşüş olduğu, XsEPS2 ve CMCEPS1 örneklerinde bu değer nispeten stabil kaldığı, diğer bütün örneklerde ise depolama süresince bünye sıklığı değerlerinin arttığı görülmektedir. Depolama başlangıcına göre en yüksek artış ise CMC ve EPS1 örneklerinde saptanmıştır.

Dondurma örneklerine ait yapışkanlık değerlerinin depolama süresince değişiminin verildiği Şekil 2'den, bütün örneklerin depolama süresince büyük oranda stabil bir yapışkanlık değeri gösterdikleri, buna karşın XsEPS1 örneğinin depolama süresinin ilerlemesine paralel olarak yapışkanlık değeri bakımından belirgin bir artış gösterdiği gözlemlenmektedir. Şekil 2'ye göre, en yüksek yapışkanlık değeri EPS1'de belirlenirken, en düşük değer ise EPS2 ve CMC'de tespit edilmiştir. Çizelge 1'e göre, örneklerin ortalama bünye sıklığı değerleri incelendiğinde en düşük değer EPS2 örneğinde (7027±2935 g), en yüksek değer ise EPS1 örneğinde (33285±8877 g) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ortalama yapışkanlık değerleri en düşük değer olarak EPS2 örneğinde (870.50±16.20 g) ve en yüksek değer olarak EPS1 örneğinde (989.50±16.20 g) belirlenmiştir.

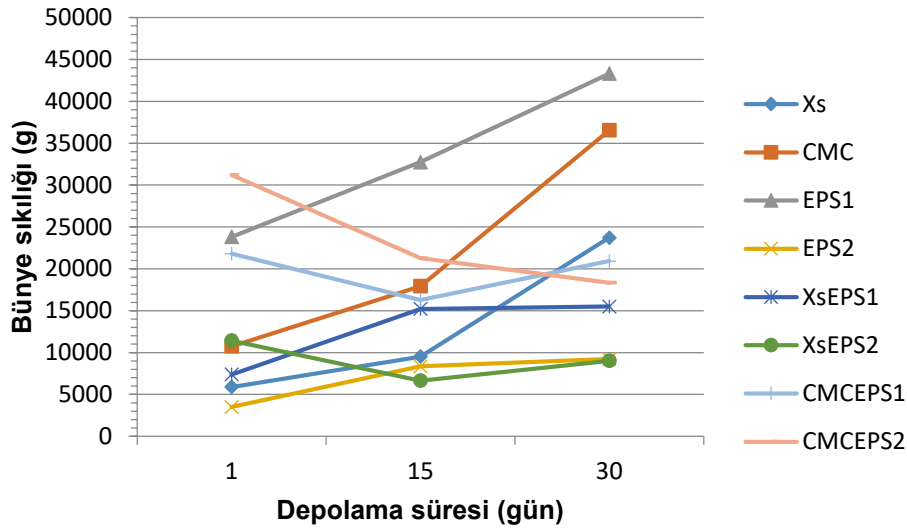
Dondurma örnekleri arasındaki istatistiksel farklılığın, kullanılan stabilizatörlerin özellikleri, jelleşme yetenekleri ve kimyasal yapılarının değişik olmasından kaynaklandığı ve diğer bileşenlerle sinerjistik etkileşimlerin etkili olduğu düşünülmektedir. Dondurmanın tekstürel özelliklerinden biri olan sertlik değerleri, daha önce yapılan çalışmalarda farklı aralıklarda belirlenmiştir. Badem (2006), 3494 – 31220 g arasında, Kelvin ve ark. (2008), 300- 600 g arasında değerler rapor etmişlerdir. Dondurma üzerinde ölçülebilen tekstür değerleri, farklı çalışmalarda farklı aralıklarda rapor edilmiştir. Dondurmada tekstür değeri olarak bilinen penetrometre değerleri ise Antepüzümü (2005), 13.23 - 28.73 x 1/10 mm arasında, Akewan (2009), 40.89 - 336.67 mm/10 arasında, Yaşar ve Şahan (2008), 33.55 - 41.67 1/10 mm arasında, Muse ve Hartel (2004), 7.4- 21.40 mm arasında değerler belirlemişlerdir. Çalışmamızda, dondurma örneklerinde depolama süresine bağlı olarak bünye sıklığı ve yapışkanlık değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artış, depolama süresine bağlı olarak dondurma içeriğindeki buz kristallerinin hacim artışı sonucunda ölçüm cihazının probuna karşı daha yüksek bir direnç göstermelerinden kaynaklanmış olabilir (Anonim, 2009). Benzer sonuçlar Keçeli (1995) tarafından da rapor edilmiştir. Tekstür değerlendirmesinde, yüksek direnç gösteren dondurmaların daha sert yapılı dondurmalar oldukları gözlemlenmiştir.

Çizelge 1. Dondurma örneklerine ait yapışkanlık ve bünye sıklığı değerlerinin ve depolama süresince değişimi

	Örnek	Depolama süresi (gün)		
		1	15	30
Yapışkanlık değerleri (g)	Xs	863.50±23.33 ^{bcA}	904.32± 2.38 ^{bcA}	879.00±22.63 ^{cA}
	CMC	865.50±20.51 ^{bcA}	880.50±24.75 ^{cdA}	875.50±16.26 ^{cA}
	EPS1	987.00± 4.24 ^{aA}	993.50± 2.12 ^{aA}	988.00± 9.90 ^{aA}
	EPS2	879.50±13.44 ^{bcA}	855.00±12.73 ^{dA}	877.00±15.56 ^{cA}
	XsEPS1	888.00± 1.41 ^{bcB}	910.00± 1.41 ^{bcB}	937.00± 7.07 ^{abA}
	XsEPS2	886.50±12.02 ^{bcA}	932.50± 9.19 ^{ba}	924.00±14.14 ^{bcA}
	CMCEPS1	855.50±12.02 ^{cB}	934.00± 1.41 ^{ba}	918.00±15.56 ^{bcA}
	CMCEPS2	912.00± 8.49 ^{ba}	925.50± 2.12 ^{ba}	929.00± 7.07 ^{bcA}
	Bünye sıklığı (g)	Xs	5889±1473 ^{cdB}	9516±1430 ^{dB}
CMC		10746±1587 ^{cC}	17920± 881 ^{bcB}	36543±1616 ^{aA}
EPS1		23807± 607 ^{bc}	32737±1942 ^{ab}	43310±2938 ^{aA}
EPS2		3496±1244 ^{dB}	8353±1779 ^{dAB}	9232± 449 ^{dA}
XsEPS1		7372± 273 ^{cdB}	15210± 871 ^{cA}	15491±1871 ^{cdA}
XsEPS2		11431±1282 ^{cA}	6641± 661 ^{dB}	9011±1199 ^{dAB}
CMCEPS1		21810± 982 ^{ba}	16263±1245 ^{bcA}	20931±2182 ^{bcA}
CMCEPS2		31204±3062 ^{aA}	21276± 638 ^{bB}	18351±1099 ^{bcB}

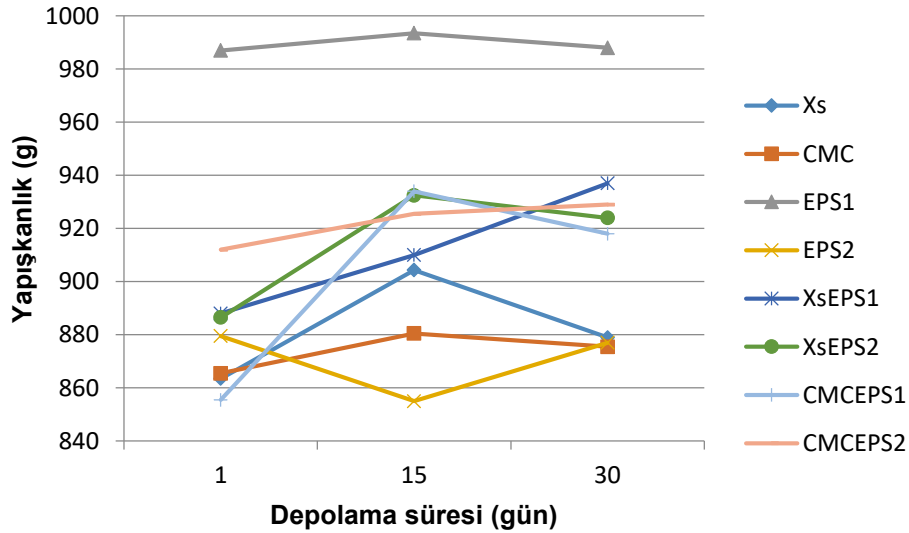
Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksümetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz) ^{a,b,c,d,e} Sütunlarda değişik harfle gösterilen ortalamalar arasında fark vardır (p<0.05).

Peynir Altı Suyunda Üretilen Ekzopolisakaritlerin Stabilizatör Olarak Kullanımının Dondurmanın Bazı Fiziksel, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkileri



Şekil 1. Depolama süresine bağlı olarak dondurma örneklerine ait bünye sıklığı-sertlik değerlerinin değişimi

Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksümetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz)



Şekil 2. Depolama süresine bağlı olarak dondurma örneklerine ait yapışkanlık değerlerinin değişimi

Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksümetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz)

Hunter L , a , b renk ölçümleri

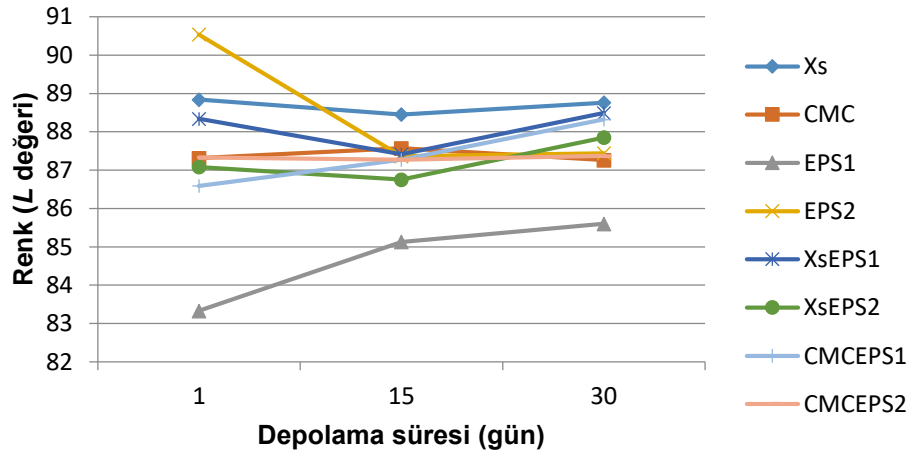
Hunter renk sistemi yardımıyla dondurmaların L^* , a^* ve b^* değerleri belirlenmiştir. L değeri 0 siyahı, 100 ise beyazı temsil eder (Aliyev, 2006; Yeşilsu, 2006). Dondurma örneklerine ait L değerlerinin toplu olarak verildiği Şekil 3' e bakıldığında, depolama süresince en belirgin artış EPS1 örneğinde görülürken en düşük değer ise EPS2' de tespit edilmiştir. Diğer değerler ise nispeten stabil bir durum göstermektedir. Çizelge 2'e göre, dondurmaların dış yüzeyinden alınan ölçümlerde, L değerleri $84.69 \pm 1.13 - 88.68 \pm 0.27$ arasında değişiklik göstermiştir. Depolama süresinin, örnek farklılığının, ve depolama süresi x örnek etkileşiminin dondurmaların L değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan stabilizatörlerin L değerlerindeki değişime yol açtığı düşünülmektedir. Genel olarak, EPS1'in diğer örneklerden daha koyu renge sahip olduğu ve diğer örneklerden ayrıştığı gözlemlenmiştir. Dondurma örneklerindeki L değerlerinin yüksek olması (100'e yakın) dondurma

üretiminde kullanılan bileşenlerin renk koyulaşmasına neden olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, dondurma genellikle beyaz veya beyaza yakın bir renge sahiptir. Farklı çalışmalarda dondurmanın L değerleri farklı aralıklarda rapor edilmiştir. Çelik ve ark. (2010), 77.49 - 81.07, Aliyev (2006), 38.49 - 77.49, Dervişoğlu ve ark. (2005), 72.34 - 77.11, Akalın ve ark. (2008), 85.53 - 88.40, Akesowan (2009), 78.96 - 85.69 ve Rolant ve ark. (1999), 90.30 - 95.30 değerleri arasında değişen L değerleri bildirmişlerdir. Yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz L değerleri, Çelik ve ark. (2010), Aliyev (2006), Dervişoğlu ve ark. (2005) ve Akesowan (2009) tarafından rapor edilen değerlere kıyasla daha beyaz renkte olan bir dondurmaya işaret etmektedir. Bu farklılık, diğer araştırmacıların dondurmalarının daha koyu renkte olmasının sebebi olarak, onların dondurma üretiminde soya proteini safran, kola, kefir gibi farklı katkı maddeleri kullanmış olmalarından kaynaklanmaktadır. Çalışmadan elde ettiğimiz L değerleri Rolant ve ark. (1999)'nın değerlerinden yüksek, Akalın ve ark. (2008)'nin vermiş olduğu değerlerle paralellik arz etmektedir. Çalışmada kullandığımız EPS'lerin koyu renkli olması daha koyu renkli dondurmaların elde edilmesine sebep olmuştur.

Hunter renk sisteminde a 'nın pozitif (+) değerleri kırmızıyı, negatif (-) değerleri ise yeşili göstermektedir (Yeşilsu, 2006; Aliyev, 2006). Dondurma örneklerine ait a değerlerine bakıldığında, Şekil 4'te görüldüğü gibi, depolama süresi boyunca en yüksek artış XsEPS2, XsEPS1 ve CMCEPS1 örneklerinde gözlenirken, CMC, XsEPS1 ve EPS1 örneklerinde kısmi bir artış, EPS2 örneğinde belirgin bir düşüş ve Xs örneğinde ise kısmi bir düşüş gözlenmektedir. Bu çalışmada, dondurmaların dış yüzeyinde yapılan ölçümler sonucunda, en düşük ortalama a değerine sahip örneğin EPS1 (-0.85 ± 0.10) olduğu, en yüksek ortalama a değerine sahip örneğin ise Xs (-0.51 ± 0.14) olduğu belirlenmiştir. Yaptığımız çalışmada, örnek farklılığının dondurma numunelerinin a değerleri üzerinde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2) Bu farkın, ölçüm yapılan örnek yüzeylerinin fizikokimyasal niteliklerindeki farklılıklardan dolayı ortaya çıkmış olabileceği değerlendirilmektedir. Çelik ve ark. (2010) çalışmasında dondurma örneklerinin a değerleri -2.01 ile -3.48 arasında, Aliyev (2006) çalışmasında -2.53 ile 9.65 arasında, Dervişoğlu ve ark. (2005) çalışmasında ise 2.09 ile 7.03 arasında değişmiştir. Akesowan (2009) çalışmasında dondurma örneklerinin a değerleri -1.16 ile -4.18 arasında, Rolant ve ark. (1999) çalışmasında ise -0.60 ile -0.40 arasında bulunmuştur. Tespit ettiğimiz a değerleri, diğer araştırmalardaki değerlere kıyasla farklılık göstermektedir. Elde ettiğimiz a değerleri, Akesowan (2009) ve Çelik ve ark. (2010)'un değerlerine göre, daha yüksek; Dervişoğlu ve ark. (2005) ile Rolant ve ark. (1999)'nın değerlerine göre ise daha düşüktür. Bu durum, farklı araştırmacıların dondurma üretiminde farklı formülasyonlar kullanmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak, dondurma örneklerimizin renk bakımından daha nötr ve açık renkli olduğu söylenebilir.

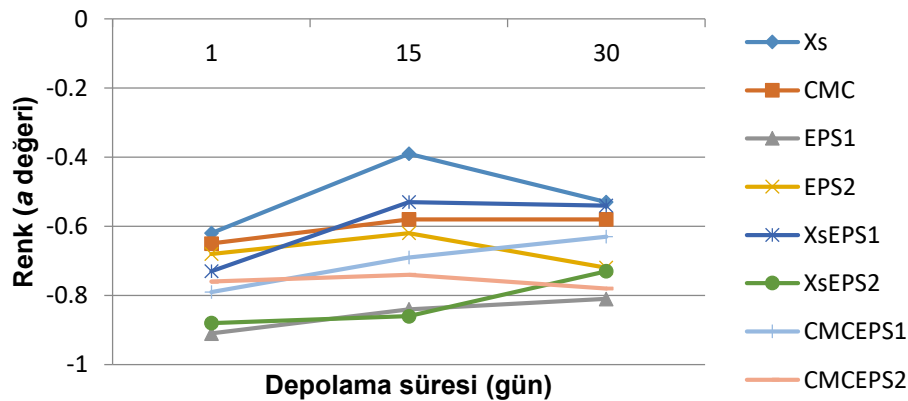
Renk ölçüm sisteminde b değeri, sarılık ve mavilik arasındaki farkı ifade etmektedir (Aliyev, 2006; Yeşilsu, 2006). Şekil 5'de gösterildiği gibi, depolama süresince en belirgin artış XsEPS2 örneğinde gözlenirken, XsEPS1'de keskin bir düşüş ve EPS2, CMCEPS1 ve CMCEPS2 örneklerinde kısmi bir artış meydana gelmiştir. Diğer örneklerde ise b değerlerinde kısmi bir düşüş gözlenmiştir. Bu değişiklikler, örneklerin renk tonlarındaki farklılıklar ve fizikokimyasal özelliklerinin depolama süresince değişiminden kaynaklanmaktadır. Çalışmamızda en düşük ortalama b değeri 13.09 ± 0.25 ile Xs örneğinde ölçülürken, en yüksek b değeri ise 15.85 ± 1.11 ile EPS2 örneğinde ölçülmüştür. Örnekler arasındaki farklılık, b değerlerini önemli düzeyde etkilemiştir (Çizelge 2). Bu sonuçlar, dondurma örneklerinin sarılık ve mavilik tonları arasında belirgin bir değişkenlik olduğunu göstermektedir. Sadece EPS veya içerisinde EPS ile birlikte stabilizatör bulunan dondurmaların renginin daha sarı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, EPS çözeltilerinde bulunan eser orandaki sarı renk veren maddeler (örneğin karotenoidler) ve yeşilimsi renk veren maddeler (örneğin riboflavin) gibi bileşiklerin etkisini

yansıtmaktadır (Metin, 2005). Önceki çalışmalarda b değerleri farklı aralıklarda bulunmuştur. Çelik ve ark. (2010), 7.22 -15.10, Aliyev (2006), 1.41 - 6.58; Dervişoğlu ve ark. (2005), 10.46 - 14.63; Akesowan (2009), 15.53 - 16.86, Akalın ve ark. (2008), 10.20 - 14.30 ve Rolant ve ark. (1999) 4.10 - 5.70 arasında değişen değerler rapor etmişlerdir. Yaptığımız çalışmada, b değerlerimizin Dervişoğlu ve ark. (2005), Akalın ve ark. (2008), Rolant ve ark. (1999) ve Aliyev (2006) tarafından rapor edilen değerlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, dondurma örneklerimizin daha sarımsı bir renge sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmamızda tespit ettiğimiz b değerlerinin, diğer bazı araştırmacıların (Akesowan,2009) değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, Akesowan (2009)'un üzerinde çalıştığı dondurma örneklerinin daha sarı renkte olduğunu ve bunun, kullandığı soya proteininin sarı renkli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan, b değerlerimiz Çelik ve ark. (2010) tarafından bulunan değerlerle üst limitleri açısından benzerlik göstermiştir. Dondurma örneklerimizde bulunan sarılığın bir kısmı, diğer araştırmacıların çalışmalarında kullanılan katkı maddelerinin renk özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, çalışmamızda kullanılan EPS çözeltilerinin sarımsı renkte olması da bu sarılığın bir başka nedeni olarak değerlendirilebilir.



Şekil 3. Depolama süresine bağlı olarak dondurma örneklerine ait L değerlerinin değişimi

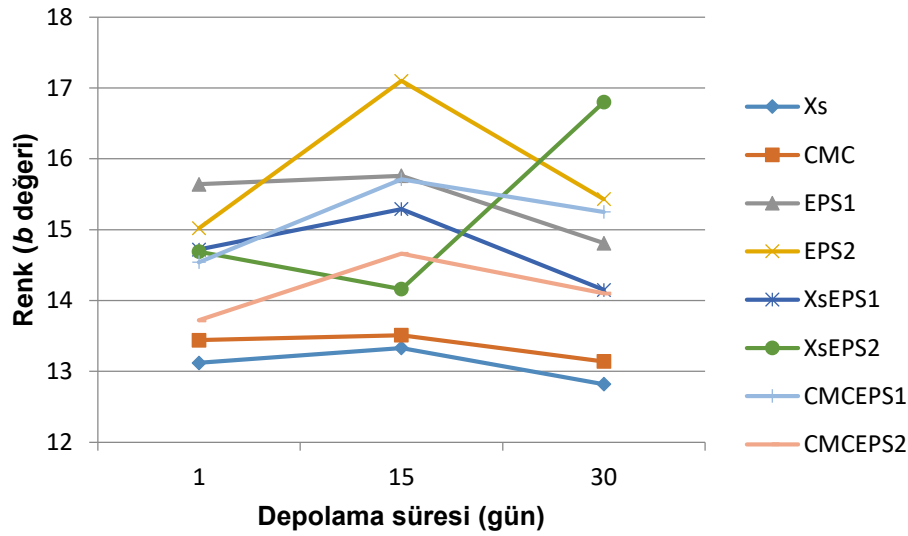
Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksimetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksimetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksimetil selüloz)



Şekil 4. Depolama süresine bağlı olarak dondurma örneklerine ait a değerlerinin değişimi

Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksimetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksimetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksimetil selüloz)

Peynir Altı Suyunda Üretilen Ekzopolisakkaritlerin Stabilizatör Olarak Kullanımının Dondurmanın Bazı Fiziksel, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkileri



Şekil 5. Depolama süresine bağlı olarak dondurma örneklerine ait *b* değerlerinin değişimi

Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksümetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz)

Çizelge 2. Dondurma örneklerine ait bazı renk değerleri

Dondurma örneği	<i>L</i> değeri	<i>a</i> değeri	<i>b</i> değeri
Xs	88.68±0.27 ^a	-0.51±0.14 ^a	13.09±0.25 ^c
CMC	87.38±0.26 ^c	-0.60±0.04 ^{ab}	13.36±0.54 ^c
EPS1	84.69±1.13 ^d	-0.85±0.10 ^d	15.40±1.05 ^{ab}
EPS2	88.45±1.64 ^{ab}	-0.67±0.06 ^{abc}	15.85±1.11 ^a
XsEPS1	88.08±0.5 ^{4b}	-0.60±0.13 ^{ab}	14.72±0.76 ^{ab}
XsEPS2	87.22±0.51 ^c	-0.82±0.09 ^{cd}	15.22±1.31 ^{ab}
CMCEPS1	87.39±0.80 ^c	-0.70±0.09 ^{bcd}	15.16±0.72 ^{ab}
CMCEPS2	87.32±0.07 ^c	-0.76±0.08 ^{bcd}	14.16±0.48 ^{bc}

Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksümetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz) ^{a,b,c,d,e} Sütunlarda değişik harfle gösterilen ortalamalar arasında fark vardır (p<0.05).

Dondurmaların Duyusal Özellikleri

Örnek farklılığı ve depolama süresinin dondurma örneklerinin renk, tekstür ve duyu özellikleri ile kabul edilebilirlik değerleri üzerine etkili olduğu saptanmıştır (p<0.01). Yani, dondurma örnekleri arasındaki farklar ve depolama süresi, renk ve tat özellikleri üzerinde belirgin farklılıklara yol açmıştır. Örnek farklılığı ve depolama süresi ile bu iki faktörün kombinasyonunun, tatlılık, koku oranı ve fermente süt tadı varlığı üzerinde etkisinin önemsiz olduğu sonucuna varılmıştır (p>0.05). Tüketicinin tercihini etkileyen en önemli faktörlerden biri ürünün duyu özellikleridir. Renk, duyu değerlendirmelerde önemli bir kriter olarak kabul edilir. Bu çalışmada, örnek farklılığı ve depolama süresinin dondurmaların renk parametreleri üzerine etkili olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 3). Dondurma örnekleri arasında, renk özelliği açısından en yüksek beğeni alan örnekler Xs, XsEPS1, CMCEPS1 ve CMCEPS2'dir, sırasıyla 7.80, 7.50, 7.33 ve 7.21 puan almışlardır. En düşük beğeni alan örnek ise 5.96 puanla EPS1 örneğidir. Bu düşük puanın sebebi, EPS1 örneğinin daha koyu renkte olmasıdır (Çizelge 3). Tokuç ve ark. (2008), depolama süresinin dondurma örneklerinin renk puanlarının belirli sınırlar içinde değiştiğini belirlemişlerdir. Ancak, bizim çalışmamızda depolama süresi arttıkça genel olarak dondurma örneklerinin renk puanlarının arttığı saptanmıştır.

Dondurmanın yapısal özelliklerini ifade eden terim olarak kullanılan "tekstür", dondurmanın arzu edilen özelliklerini ifade etmektedir (Bodyfelt ve ark., 1988). Çalışmamızda, dondurmaların tekstür oranları üzerinde örnek değişikliğinin önemli ölçüde etkili olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Bu etkileşim, üretim sürecinde değişik kaynaklardan sağlanan hidrokolloitlerin kullanımından kaynaklanmaktadır. Dondurma örnekleri, tekstür açısından değerlendirildiğinde ortalama en yüksek puanlar Xs, EPS2, XsEPS1 ve CMC numunelerinde saptanmıştır (sırasıyla 7.42, 7.13, 7.08 ve 7.00). Diğer yandan, en düşük puan EPS1 örneğinde (4.75) elde edilmiştir. EPS1 örneğinin düşük puan almasının nedeni, yapısının çok sert ve bünye sıklığının yüksek olmasıdır (Çizelge 3).

Koku, süt ve süt ürünlerinde her zaman önemli bir kriter olarak değerlendirilmiştir (Turgut, 2006). Dondurma örnekleri, koku açısından değerlendirildiğinde en çok beğenilenler CMC ve Xs örnekleridir (ortalama değerleri sırasıyla 7.25 ve 7.13). En az beğenilen örnekler ise EPS1 ve CMCEPS1'dir (ortalama değerleri sırasıyla 5.88 ve 6.54). Ancak, örnekler arasında koku kriterine verilen puanlar bakımından büyük bir farklılık olmadığından, örnekler arasında istatistiksel açıdan önemli bir değişiklik bulunamamıştır. (Çizelge 3). Turgut (2006), probiyotik bakteriler ekleyerek ürettiği dondurmaları duyusal analizlerle değerlendirmiş, koku ve tat puanlarının genel olarak yüksek olduğunu, dondurma çeşitlerinin 3 aylık süre boyunca beğenilerek tüketildiğini belirtmektedir.

Tatlılık oranı açısından, CMC ve XsEPS1 örnekleri en çok beğenilenler olarak 7.33 ve 7.21 puan almıştır. Diğer yandan, EPS1 ve CMCEPS1 örnekleri en az beğenilenler olarak 6.58 ve 6.79 puanla değerlendirilmiştir. Ancak, tatlılık oranı puanları açısından, örnekler arasında istatistiksel anlamda önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir (Çizelge 3). Turgut (2006), değişik bakterileri içeren dondurmaların tatlılık puanlarını, kontrol grubundakilerden yüksek bulmuştur. Ancak, aradaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Araştırmacı, *L. acidophilus* içeren dondurma örneklerinin en yüksek tatlılık puanlarına sahip olduğunu bulmuştur. Bunun nedeni, *L. acidophilus* içeren dondurmaların asitliğinin şeker tadını maskeleydiği ve bu nedenle daha fazla beğenildiği düşünülmektedir. Ayrıca, krema oranının artmasına bağlı olarak, dondurmaların tatlılık puanlarının düştüğünü belirlemiştir.

Dondurma üretiminde, daha iyi bir krema tadının elde edilmesi için yağ kümelerinin hızla dağılması önemlidir. Bu sayede yağ globülleri ayrı ayrı dağılır veya daha küçük kümeler oluşturur, böylece ağızda daha yoğun bir krema hissi elde edilir. Dondurma, serinleme duygusunu takiben ağızda hoş bir krema tadı bırakır. Tüketiciler için, iyi bir dondurmanın ağızda krema hissi bırakması istenen bir özelliktir (Pentince, 1992). Krema tadı bakımından ortalama olarak en çok beğenilen örnekler Xs örneği 7.54 puan ve CMC örneği 7.42 puanla, en az beğenilen örnekler ise EPS1 örneği 5.79 puan ve CMCEPS1 örneği 6.21 puan olarak belirlenmiştir. Dondurma örneklerinin krema tadı varlığı üzerindeki farklılığın istatistiksel olarak önemli olması, muhtemelen dondurma üretiminde kullanılan farklı hidrokolloitlerin süt yağı ile değişik düzeylerde etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Çizelge 3). EPS1 (5.79) örneğinin krema tadı açısından en düşük puanı almasının sebebi, yapısal olarak çok sıkı ve hacim artışının düşük olmasıdır.

Fermente süt tadı bakımından en çok beğenilenler Xs ve CMC örnekleri olup, aynı puanı almışlardır (6.96). En düşük puanlar ise EPS1 (5.79) ve CMCEPS1 (6.42) örnekleri tarafından alınmıştır. Ancak, bu kriterde puanlar arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılık saptanamamıştır (Çizelge 3).

Yabancı tat varlığı yönünden en yüksek puanları, XsEPS1 ve XsEPS2 örnekleri ile CMC örnekleri almıştır ve ortalama olarak puanları 7.75 ve 7.67 olarak saptanmıştır. En düşük puan ise EPS1 örneği tarafından alınmış ve puanı 5.75 olmuştur. Örnek farklılığının yabancı tat varlığı üzerine istatistiksel

açından önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). EPS1 örneği, diğer örneklerden farklı olarak yabancı tat varlığı yönünden daha düşük puanlar almıştır. Bu durumun nedeni, kullanılan starter kültürlerin fermantasyon sırasında değişik metabolitler üretmeleri ve bu metabolitlerin yabancı tat olarak algılanması olabilir. Turgut (2006), farklı probiyotik bakterilerin ilavesiyle üretilen dondurmaların duyusal analizlerini yapmıştır. Bu analizlerde, yabancı tat puanları bakımından kontrol grubu dondurmalarının en yüksek puanları aldığı, onları *L. acidophilus* bulduran örneklerin izlediği ve en az puanları ise *B. bifidum* bulduran örneklerin aldığı belirlenmiştir. Bu netice, *B. bifidum* bakterisinin heterofermantatif bir özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Bu bakteri, fermantasyon sürecinde çeşitli ürünler üreterek yabancı tadın ortaya çıkmasına sebep olabilir.

Ağızda bıraktığı his açısından, en yüksek puanı XsEPS2 (7.50), CMC (7.33), CMCEPS2 ve EPS2 (7.25) ve Xs (7.21) örnekleri almıştır. En düşük puan ise EPS1 (4.79) örneğine verilmiştir. Örnek farklılığının, dondurmaların ağızda bıraktığı his oranları üzerinde istatistiksel açıdan önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3). Bu farklılık, dondurma üretiminde kullanılan EPS1 çözeltisinin içeriğinden kaynaklanmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, sadece EPS1 çözeltisi içeren dondurmalar, daha düşük duyusal puanlar almıştır. Bu durumun nedeni, bu örneğe ait hacim artışı değerinin düşük olması ve kremamsı hissin az olması olabilir.

Tüm duyusal değerlerin dikkate alındığı genel kabul edilebilirlik puanlarına göre, ortalama olarak en yüksek puanlara sahip örnekler CMC ve EPS2 (7.42), XsEPS1 (7.29) ve Xs (7.25) olarak belirlenmiştir. EPS1 (5.08) ve CMCEPS1 (6.62) örnekleri en düşük puanları alan örneklerdir. Örnek farklılığının genel kabul edilebilirlik değerlerine büyük etkisi olduğu ve ortalama değerlere bakıldığında, EPS1 hidrokolloidi kullanılan örneğin dışındaki tüm örneklerin yüksek değerler aldığı tespit edilmiştir. Bu durum, çalışmada kullanılan hidrokolloidlerin (EPS1 hidrokolloidi hariç) dondurmanın bileşenleriyle iyi etkileşim göstermesinden kaynaklanmaktadır (Çizelge 3). Hekmat ve McMahon (1992), pH değeri 5.5 olan probiyotik dondurmaların daha yüksek kabul edilebilirlik puanları aldığını saptamışlardır. Hagen ve Narvhus (1999), *B. bifidum* bulduran dondurmaların diğer probiyotik içerikli dondurmalarla karşılaştırıldığında en yüksek kabul edilebilirlik puanlarına sahip olduğunu ve bunları *L. acidophilus* bulduran örneklerin izlediğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada, *L. acidophilus* bulduran dondurmaların genellikle daha düşük pH değerlerine sahip olduğu ve bu nedenle kontrol grubuna daha yakın kabul edilebilirlik puanları aldığı belirlenmiştir. Ayrıca, tüm dondurmaların genel olarak tüketiciler tarafından beğenilerek tüketildiği gözlemlenmiştir.

Depolama süresi ve örnek farklılığının renk parametreleri üzerine önemli bir etkisinin olduğu, duyusal özellikler ve tekstür üzerine ise daha az bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. EPS1 örneği duyusal parametreler açısından diğer örneklerle karşılaştırıldığında daha düşük puanlar almıştır. Ancak, EPS2 örneği ve bunun kombinasyonları diğer örneklerle kıyaslandığında benzer puanlar almıştır (Çizelge 3).

Çizelge 3. Dondurma örneklerine ait bazı duyusal özellikler

Dondurma örneği	Renk	Tekstür	Koku	Tatlılık	Krema tadı varlığı	Fermente süt tadı	Yabancı tat varlığı	Ağızda bıraktığı his	Genel kabul edilebilirlik
Xs	7.80±1.22 ^a	7.42±1.44 ^a	7.13±1.51 ^a	7.13±1.54 ^a	7.54±0.93 ^a	6.96±2.35 ^a	7.54±1.89 ^a	7.21±1.56 ^a	7.25±1.48 ^a
CMC	7.08±1.32 ^a	7.00±1.50 ^a	7.25±1.33 ^a	7.33±1.37 ^a	7.42±0.93 ^a	6.96±2.26 ^a	7.67±1.49 ^a	7.33±1.05 ^a	7.42±0.78 ^a
EPS1	5.96±1.37 ^b	4.75±1.59 ^b	5.88±1.60 ^a	6.58±1.38 ^a	5.79±1.47 ^c	5.79±2.30 ^a	5.75±2.23 ^b	4.79±1.74 ^b	5.08±1.10 ^b
EPS2	7.08±1.14 ^a	7.13±1.15 ^a	7.00±1.32 ^a	7.08±1.61 ^a	6.67±1.61 ^{abc}	6.63±2.26 ^a	7.54±1.47 ^a	7.25±1.33 ^a	7.42±0.78 ^a
XsEPS1	7.50±1.10 ^a	7.08±1.28 ^a	7.00±1.50 ^a	7.21±1.38 ^a	7.04±1.33 ^{ab}	6.46±2.17 ^a	7.75±1.03 ^a	7.13±1.26 ^a	7.29±0.91 ^a
XsEPS2	6.88±1.54 ^a	6.92±1.53 ^a	6.83±1.52 ^a	6.83±1.63 ^a	6.67±1.27 ^{abc}	6.50±2.27 ^a	7.75±1.15 ^a	7.50±0.98 ^a	7.17±0.87 ^a
CMCEPS1	7.33±1.24 ^a	6.33±1.49 ^a	6.54±1.79 ^a	6.79±1.47 ^a	6.21±1.28 ^{bc}	6.42±2.15 ^a	7.04±1.81 ^{ab}	6.83±1.37 ^a	6.62±1.09 ^a
CMCEPS2	7.21±1.14 ^a	6.91±1.04 ^a	6.91±1.56 ^a	6.83±1.34 ^a	6.54±1.28 ^{abc}	6.50±2.21 ^a	7.25±2.01 ^{ab}	7.25±1.26 ^a	6.96±1.12 ^a

Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksümetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz)^{ab}

^{a,b}Sütunlarda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında fark vardır (p<0.05).

Elde Edilen Dondurmaların Mikrobiyolojik Özellikleri

Çalışmamızda, depolama süresinin istatistiksel olarak toplam aerobik mezofilik bakteri (TAMB) sayısı üzerinde etkili olduğu saptanmıştır (Çizelge 4). Bu etkinin, TAMB'lerin depolama süresi boyunca hücrelerinin zarar görmesiyle ilişkili olduğu düşünülebilir. Ortalama değerlere göre, CMCEPS2 örneğinde 2.60 log kob/g ile en düşük TAMB sayısı, XsEPS2 örneğinde ise 3.23 log kob/g ile en yüksek TAMB sayısı tespit edilmiştir (Çizelge 4). Anonim (2001)'e göre, dondurma ürünlerinde TAMB sayısı kob/ml cinsinden 1.0×10^5 ile 531.0×10^4 aralığında olmalıdır. Yapılan diğer çalışmalarda ise TAMB sayısı farklı aralıklarda belirlenmiştir. Or (2009), 6.3×10 kob/g - 1.4×10^5 kob/g, Çeliker (2008), 3.933×10^3 kob/g - 5.867×10^3 kob/g, Milci ve Yaygın (2003), 8.27×10^3 kob/g - 1.80×10^6 kob/g, Aliyev (2006), 4.91 log kob/g - 9.11 log kob/g, arasında değişen TAMB sayıları bulmuşlardır. Elde ettiğimiz sonuçlar, yukarıda bahsedilen çalışmalardan elde edilen değerlere göre genellikle daha düşük çıkmıştır. Bu durum, dondurmaların güvenli bir şekilde üretildiğini, uygun koşullarda depolandığını ve analize tabi tutulduğunu bildirmektedir.

Çalışmamızda, depolama süresinin istatistiksel olarak maya-küf sayısı üzerinde etkili olmadığı saptanmıştır (Çizelge 4). Ortalama değerlere bakıldığında, en düşük ortalama maya-küf sayısı 0.22 log kob/g ile CMC örneğinde tespit edilirken, en yüksek ortalama sayı 1.12 log kob/g ile Xs örneğinde olduğu bildirilmiştir (Çizelge 4). Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar, Anonim (2001)'e göre, belirlenen küf (521.0×10^1 - 1.0×10^4 kob/ml) ve maya (1.0×10^3 - 521.0×10^2 kob/ml) sayıları sınırlarının tüm örneklerimiz için güvenli olduğunu göstermektedir. Yani, dondurma örneklerimizin içerdikleri maya ve küf miktarları, sağlık açısından kabul edilebilir değerler arasında yer almaktadır. Bu durum, dondurmaların sağlıklı ve uygun üretim ve muhafaza koşullarında analize alındığını ve tüketilmeye uygun olduğunu göstermektedir. Çeliker (2008) çalışmasında, dondurma örneklerindeki maya-küf sayısının 10 kob/g'dan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Aliyev (2006) ise dondurmalarda maya-küf sayısının 2.90 log kob/g - 8.21 log kob/g değerleri arasında değiştiğini rapor etmiştir. Durak (2006) çalışmasında ise bu değerler 3.27 log kob/g - 4.42 log kob/g aralığında değişmiştir. Milci ve Yaygın (2003) çalışmasında dondurmaların maya-küf içeriği 1.45×10^4 kob/g olarak tespit edilirken, Toklu ve Yaygın (2000) çalışmasında bu değerler 5.25×10^2 adet/g ile 1.65×10^5 adet/g arasında değişmiştir. Bu sonuçlar, farklı araştırmalarda dondurmaların maya-küf içeriğinin geniş bir aralıkta değişebileceğini göstermektedir. Bu farklılıklar, kullanılan hammaddeler, üretim süreçleri, muhafaza koşulları ve laboratuvar analiz yöntemlerinin çeşitliliği nedeniyle ortaya çıkmış olabilir. Önemli olan, tüm bu çalışmalarda elde edilen değerlerin, sağlık açısından güvenli sınırlar içinde olduğu ve Anonim (2001)'de verilen tebliğe uygun olduğudur. Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler, Çeliker (2008) çalışmasındaki değerlerden farklı olarak başka araştırmacıların saptadığı değerlerden daha düşük çıkmıştır. Bu durum, dondurmaların üretiminin güvenli bir şekilde yapıldığını, analiz sürecine kadar uygun bir şekilde korunduğu ve hijyenik şartlara uygun olarak analizlere tabi tutulduğunu göstermektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar, dondurma üretiminde uygun hijyenik önlemler alınarak güvenli bir ürün elde edildiğini desteklemektedir.

Yapılan analizler sonucunda, dondurma örneklerinin tamamında koliform grubu mikroorganizma bulunmamıştır.

Çizelge 4. Dondurma örneklerine ait TAMB ve maya-küf değerlerinin depolama süresince değişimi

	Örnek	Depolama süresi (gün)		
		1	15	30
TAMB Değerleri (log kob/g)	Xs	3.65±0.00 ^{aa}	2.88±0.17 ^{abcA}	2.60±0.43 ^{aA}
	CMC	3.13±0.87 ^{aa}	2.73±0.25 ^{bcA}	2.52±0.11 ^{aA}
	EPS1	3.16±0.16 ^{aa}	2.70±0.11 ^{cAB}	2.53±0.07 ^{ab}
	EPS2	3.39±0.33 ^{aa}	3.12±0.12 ^{abcA}	2.86±0.31 ^{aA}
	XsEPS1	3.15±0.91 ^{aA}	3.06±0.03 ^{abcA}	2.60±0.42 ^{aA}
	XsEPS2	3.52±0.08 ^{aa}	3.37±0.11 ^{aAB}	2.79±0.23 ^{ab}
	CMCEPS1	3.24±0.33 ^{aa}	3.35±0.24 ^{abA}	2.63±0.21 ^{aA}
	CMCEPS2	2.74±0.62 ^{aa}	2.52±0.11 ^{cA}	2.54±0.23 ^{aA}
	maya-küf Değerleri (log kob/g)	Xs	1.72±0.60 ^{aa}	0.85±1.20 ^{aA}
CMC		0.00±0.00 ^{aa}	0.00±0.00 ^{aA}	0.65±0.92 ^{aA}
EPS1		0.74±1.04 ^{aa}	0.89±1.26 ^{aA}	0.00±0.00 ^{aA}
EPS2		0.50±0.70 ^{aa}	0.00±0.00 ^{aA}	0.65±0.92 ^{aA}
XsEPS1		0.00±0.00 ^{aa}	0.65±0.92 ^{aA}	1.85±0.21 ^{aA}
XsEPS2		0.89±1.26 ^{aa}	0.50±0.70 ^{aA}	1.89±0.16 ^{aA}
CMCEPS1		0.89±1.26 ^{aa}	1.00±1.41 ^{aA}	0.65±0.92 ^{aA}
CMCEPS2		0.50±0.70 ^{aa}	0.50±0.70 ^{aA}	0.65±0.92 ^{aA}

Xs:(% 0.3 Ksantan gum); CMC: (% 0.3 Karboksümetil selüloz); EPS1: (% 0.3 EPS1 çözeltisi); EPS2: (% 0.3 EPS2 çözeltisi); XsEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); XsEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Ksantan gum); CMCEPS1: (% 0.15 EPS1 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz); CMCEPS2: (% 0.15 EPS2 çözeltisi + % 0.15 Karboksümetil selüloz) ^{a,b} Sütünlardaki farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında fark vardır (p<0.05).

SONUÇ

Sonuç olarak, gıda sanayinde kullanılan birçok katkı maddesinin kullanımı için belirlenmiş miktar sınırlamaları vardır. Belirlenmiş bu miktarlar, bazı stabilizatörler için de geçerlidir. Doğal hidrokolloidler olan EPS'ler, sütün doğal bileşenlerinden fermantasyon yoluyla sentezlenirler. Bu nedenle, EPS'lerin kullanımında herhangi bir sınırlama veya alerjik bildirim söz konusu değildir. Bu özelliği sayesinde gençler, yaşlılar ve bebekler, gibi herkes, miktar sınırlaması olmaksızın EPS'leri tüketebilirler. Bu çalışma, dondurma üretiminde ticari stabilizatörlerin yerine EPS'lerin kullanım potansiyeline odaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar, dondurma yapımında kullanılacak EPS'lerin, duysal, mikrobiyolojik ve fizikokimyasal özelliklerinin iyi bir şekilde araştırılması gerektiğini ve amaca uygun özelliklere sahip EPS'lerin dondurma stabilizasyonunda tercih edilmesini sağlamıştır. Ayrıca, uygun görülen EPS'lerin diğer hidrokolloidlerle birlikte kombinasyon halinde dondurma üretiminde kullanılabileceği de bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Bu nedenle, EPS'lerin dondurma endüstrisinde stabilizasyon ajanı olarak alternatif bir seçenek olarak değerlendirilmesi önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından YYÜ-BAP-2010-FBE-D031 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışmasının olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Adam, F. M. (2017). *Characterization of the Commercial Ice-cream Stabilizer E466 Sodium Carboxymethyl Cellulose*. (yüksek lisans tezi). Sudan, Afrika: Sudan University of Science and Technology.
- Akalın, A. S., Karagözlü, C. ve Ünal, G. (2008). Rheological properties of reduced-fat and low-fat ice cream containing whey protein isolate and inulin. *European Food Research and Technology*, 227: 889–895.
- Akesowan, A. (2009). Influence of soy protein isolate on physical and sensory properties of ice cream. *Thai Journal of Agricultural Science*, 42: 1-6.

- Aliyev, C. (2006). *Kefir ve Yaban Mersininin Dondurmanın Fizikokimyasal, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkisinin Belirlenmesi*. (yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Altun, İ. (2018). Exopolysaccharides in milk and dairy products as a functional component. *Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences*, 23 (1): 115 – 122.
- Altun, İ., ve Tunçtürk, Y. (2020). Peynir altı suyunda üretilen ekzopolisakaritlerin stabilizatör olarak kullanımının dondurmanın bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerine etkileri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 30 (1) : 166-180.
- Amatayakul, T., Halmas, A. L., Sherkat, F. ve Shah, N. P. (2005). Physical characteristics of yoghurts made using exopolysaccharide - producing starter cultures and varying casein to whey protein rations. *International Dairy Journal*, 1: 1-11.
- Anonim. (2001). Türk Gıda Kodeksi, Mikrobiyolojik Kriterler Tebliği. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-6.htm> (Erişim tarihi: 13 Şubat 2024).
- Anonim. (2009). Recrystallisation. <http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/recrystal.html>-(Erişim: 06.03.2009).
- Antepüzümü, A. (2005). *Bal ve Glikoz Şurubu Kullanımının Kahramanmaraş Tipi Dondurmaların Kalitesi Üzerine Etkileri* (yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Arslandoğlu, İ. (2022). *Dondurma Yapımında Yulaf Ezmesinin Kullanımı Dondurma Reçetelerinin Oluşturulması ve Tanımlayıcı Profil Testinin Yapılması* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Badem, A. (2006). *Keçiboynuzu Pekmezli Dondurma Üretiminde Kullanılan Karragenan, Ksantan ve Keçiboynuzu Zamklarının Dondurmaların kaliteleri Üzerine Etkisi* (yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Biasutti, M., Venir, E., Marino, M., Maifreni, M. & Innocente, N. (2013). Effects of high pressure homogenisation of ice cream mix on the physical and structural properties of ice cream. *International Dairy Journal*, 32(1): 40-45.
- Bodyfelt, M.S., Tobias, J. & Trout, G.M. (1988). *The Sensory Evaluation of Dairy Products*. van nostrad reinhold. 115 Avenue NY.
- Çelik, Ş., Cankurt., H. ve Doğan, C. (2010). Safran ilavesinin sade dondurmanın bazı özelliklerine etkisi. *Gıda*, 35: 33-39.
- Çeliker, M. B. (2008). *Alıç Meyvesinin Pekmeze İşlenerek Dondurma Üretimine İlavesiyle Dondurmanın Kalite Kriterleri Üzerine Etkilerinin Araştırılması* (yüksek lisans). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- De Vuyst, L., Zamfir, M., Mozzi, F., Adrian, T., Marshall, V., Degeest, B. & Vaniengelgem, F. (2003). Exopolysaccharide-producing *Streptococcus thermophilus* strains as starter cultures in the production of fermented milks. *International Dairy Journal*, 1: 1-11.
- Dertli, E., Toker, O.S., Durak, M.Y., Yılmaz, M.T., Tatlısu, N.B., Sagdic, O. & Cankurt, H. (2016). Development of a fermented ice-cream as influenced by in situ exopolysaccharide production: Rheological, molecular, microstructural and sensory characterization. *Carbohydrate Polymers*, 136: 427-440.
- Dervişoğlu, M., Yazici, F. & Aydemir, O. (2005). The effect of soy protein concentrate addition on the physical, chemical, and sensory properties of strawberry flavored ice cream. *European Food Research and Technology*, 221: 466–470.
- Durak, M. (2006). Yoğurt Dondurmasının Fizikokimyasal, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Yaban Mersininin Etkisi (yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Goff, H.D. & Hartel, R.W. (2013). *Ice cream*. Springer US. New York Heidelberg Dordrecht, London. 462 pp.
- Gundewadi, G., Sarkar, D.J. Rudra, S.G. & Singh, D. (2018). Preparation of basil oil nanoemulsion using *Sapindus mukorossi* pericarp extract: Physico-chemical properties and antifungal activity against food spoilage pathogens. *Industrial Crops & Products*, 125: 95-104.
- Hagen, M. ve Narvhus, A. (1999). Production of ice cream containing probiotic bacteria. *Milchwissenschaft*, 54: 265-268.
- Halkman, A.K. (2005). *Gıda Mikrobiyolojisi Uygulamaları*. Ankara: Başak Matbaacılık.
- Hassan, A. N., Corredig, M. & Frank, J. F. (2001). Viscoelastic properties of yogurt made with rropy and non-ropy exopolysaccharides producing cultures. *Milchwissenschaft*, 56: 661-720.
- Hekmat, S. & McMahon D.J. (1992). Survival of *Lactobacillus acidophilus* and *Bifidobacterium bifidum* in ice cream for use as a probiotic food. *Journal of Dairy Science*, 75:1415- 1422.
- Karademir-Şanlı, E. (2006). *Pastörizasyon Sıcaklıklarının ve Ekzopolisakarit Üreten Kültür Kullanımının Az Yağlı Kaşar Peynirinin Bazı Niteliklerine Etkileri* (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.

- Keçeli, T. (1995). *Farklı Stabilizer Maddelerin İnek ve Keçi Sütlerinden Yapılan Dondurmaların Bazı Niteliklerine Etkileri Üzerinde Karşılaştırmalı Bir Araştırma* (yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Kelvin-Goh, K.T., Nair, R.S. & Matia-Merino, L. (2008). Exploiting the functionality of lactic acid bacteria in ice cream. *Food Biophysics*, 3: 295–304.
- Metin, M. (2005). *Süt Teknolojisi Kitabı*. Bornova-İzmir: Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yay. No: 33.
- Milci, S. ve Yaygın, H. (2003). Üretimden tüketime dondurmada kritik kontrol noktalarında tehlike analizi uygulamaları. *Süt Endüstrisinde Yeni Eğilimler Sempozyumu*, Bornova-İzmir-Türkiye. 121-126.
- Muse, M.R. & Hartel, R.W. (2004). Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness. *Journal of Dairy Science*, 87: 1-10.
- Or, F. (2009). *Kahramanmaraş'ta Üretilen Maraş Usulü Dondurmaların Mikrobiyolojik Kalitelerinin Değerlendirilmesi Üzerine Bir Araştırma*. (yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Pentince, J.H. (1992). *Dairy Rheology- A Concise Guide*. Flor New york: VCH Publishers.
- Pradhan, A. ve Bhattacharyya, A. (2017). Quest for an eco-friendly alternative surfactant: Surface and foam characteristics of natural surfactants. *Journal of Cleaner Production*, 150, 127-134.
- Roland A.M., Phillips, L.G. & Boor, K.J. (1999). Effects of fat replacers on the sensory properties, color, melting, and hardness of ice cream. *Journal of Dairy Science*, 82: 2094-2100.
- Soukoulis, C., Lyroni, E. & Tzia, C. (2010). Sensory profiling and hedonic judgement of probiotic ice cream as a function of hydrocolloids, yogurt and milk fat content. *LWT - Food Science and Technology*, 43: 1351-1358.
- Şimşek, O. (1997). Dondurmanın besleyici değeri. *Pasta-Ekmek--Dondurma Dergisi*, Ocak-Şubat, 30-31.
- Toklu, G.Ş. ve Yaygın, H. (2000). Antalya piyasasında satılan dondurmaların hijyenik kalitesi. *VI. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu Tebliğler Kitabı*, Tekirdağ. 532-539.
- Tokuç, K., Demirci, M., Bilgin, B. ve Arıcı, M. (2008). Bebek orijinli *Lactobacillus* ssp kullanılarak probiotik dondurma üretimi ve depolama süresince probiotik bakteri canlılığı ile diğer bazı özelliklerin belirlenmesi. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*. 21-23 Mayıs, Erzurum. 101-104.
- Tunçtürk, Y. (2009). Influence of starter culture strains, pH adjustment and incubation temperature on exopolysaccharide production and viscosity in whey. *African Journal of Biotechnology*, 8: 4222-4228.
- Tunçtürk, Y., Ocak, E. ve Zorba, Ö. (2010). Farklı homojenizasyon basınç değerlerinin Kaşar peynirinin kimyasal, biyokimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal özelliklerine etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 20(2): 88- 99.
- Turgut, T. (2006). Bazı Probiyotik Bakterilerin Dondurma Üretiminde Kullanım İmkânları. (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/239208>.
- Yaşar, K. ve Şahan, N. (2008). Kahramanmaraş-Tipi dondurmaların fiziksel ve duyusal özellikleri üzerine bal ve pekmez kullanımının etkileri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*. 21-23 Mayıs 2008, Erzurum. 795-799.
- Yeşilsu, A. F. (2006). *Dondurmanın fiziksel, kimyasal ve duyusal özellikleri üzerine bazı pekmez çeşitlerinin etkisi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Zhang, J., Zhao, W., Guo, X., Guo, T., Zheng, Y., Wang, Y., Hao, Y. & Yang, Z. (2017). Survival and effect of exopolysaccharide-producing *Lactobacillus plantarum* YW11 on the physicochemical properties of ice cream. *Food Technology*. 67: 191-200.

Atf İçin: Pekdoğan E., Akkemik E. ve Hallaç B. (2024). Bitkisel Ekstraktlarının Yenilebilir Film ve Kaplamalarda Kullanımı *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 271-283.

To Cite: Pekdoğan E., Akkemik E. & Hallaç B. (2024). Use of Herbal Extracts in Edible Film and Coatings. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 271-283.

Bitkisel Ekstraktlarının Yenilebilir Film ve Kaplamalarda Kullanımı

Esra PEKDOĞAN¹, Ebru AKKEMİK^{2*}, Bülent HALLAÇ²

Öne Çıkanlar:

- Hidrofilik ve hidrofobik özellikteki bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlere etkisi
- Yenilebilir filmlerin karakteristik özellikleri
- Bitki ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal özellikler üzerindeki etkisi

Anahtar Kelimeler:

- Yenilebilir film
- Kaplama
- Karakterizasyon
- SEM
- DSC
- Antioksidan
- Antimikrobiyal

ÖZET:

Geri dönüşümün vazgeçilmez olan, biyoyararlı olarak sınıflandırılan yenilebilir film ve kaplamalar (YFK) biyopolimer materyallerdir. Bugüne kadar çevre dostu olan YFK ile ilgili sayısız çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların birçoğu bitki ekstraktlarının YFK’da kullanılması ile ilgilidir. Söz konusu YFK’da bitki ekstresi ilave edilmesi antioksidan, antimikrobiyal, karakterizasyon (kalınlık, su buharı geçirgenliği, kopma anındaki uzama katsayısı (%E), çekme dayanımı (TS), renk, biyobozunurluk, suda çözünürlük, absorbanstansmittans analizleri, termal gravimetrik analiz (TGA) (kalınlık, su buharı geçirgenliği, kopma anındaki uzama katsayısı (%E), çekme dayanımı (TS), renk, biyobozunurluk, suda çözünürlük, absorbanstansmittans analizleri, termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), yenilebilir filmlerde fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM)) (SEM) (yenilebilir filmlerde fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM)) özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılmaktadır. Ne yazık ki ilave edilen bitki ekstraktları her zaman beklenen etkiyi göstermemektedir. Bu çalışmada Yüksek Öğretim Tez Merkezi, Google Akademik, Web of Science veri tabanları incelenerek bitki ekstresi, yenilebilir film, karakterizasyon, kaplama anahtar kelimeleri kullanılarak toplamda 78 çalışma analiz edilmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde bitki ekstresinin kimyasal yapısı ve filme eklenen dozajının antioksidan aktiviteyi artırıcı yönde etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesinde ise analiz yönteminin sonucu etkilediği belirtilmiştir. Diğer özelliklerin ise bitki ekstresinin lipofilik ve hidrofilik olmasına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği ifade edilmektedir. Sonuç olarak yaptığımız bu çalışma araştırmacılara farklı araştırma konuları geliştirmeleri için katkı sunmaktadır. Dahası genel araştırmacılara YFK’ın karakterizasyon parametreleri kapsamında temel bir kaynak oluşturmaktadır.

Use of Herbal Extracts in Edible Film and Coatings

Highlights:

- Effect of hydrophilic and hydrophobic plant extracts on edible films.
- Characteristics of edible films
- Effect of plant extracts on antioxidant and antimicrobial properties

Keywords:

- Edible film
- Coating
- Characterization
- SEM
- DSC
- Antioxidant
- Antimicrobial

ABSTRACT:

Edible films and coatings (YFK) which are indispensable for recycling and classified as bioavailable, are biopolymer materials. Numerous studies have been carried out on environmentally friendly (YFK). Many of these studies are related to the use of plant extracts in (YFK) Addition of plant extract to the said (YFK), antioxidant, antimicrobial, characterization (thickness, water vapor permeability, elongation at break (%E), tensile strength (TS), color, biodegradability, water solubility, absorbance-transmittance analysis, thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC)) and examination of homogeneous distribution (Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) in edible films, scanning electron microscopy (SEM)) are performed to improve their properties. Unfortunately, the added plant extracts do not always show the expected effect. In this study, a total of 78 studies were analyzed using the keywords of plant extract, edible film, characterization, coating by examining Higher Education Thesis Center, Google Scholar, Web of Science databases. When the studies are examined, it is stated that the chemical structure of the plant extract and the dosage added to the film influence increasing the antioxidant activity. In determining the antimicrobial activity, it was stated that the analysis method affected the result. It is stated that other properties vary depending on the lipophilic and hydrophilic nature of the plant extract. As a result, our study contributes to researchers to develop different research topics. Moreover, it provides a fundamental resource for young researchers within the scope of characterization parameters of (YFK)

¹Esra PEKDOĞAN ([Orcid ID: 0000-0002-4859-3672](https://orcid.org/0000-0002-4859-3672)), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

²Ebru AKKEMİK ([Orcid ID: 0000-0002-4177-4884](https://orcid.org/0000-0002-4177-4884)), ²Bülent HALLAÇ ([Orcid ID:0000-0002-6948-1565](https://orcid.org/0000-0002-6948-1565)), Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ebru AKKEMİK, e-mail: eakkemik@siirt.edu.tr

Bu çalışma Esra PEKDOĞAN’ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Artan ambalaj kullanımının yol açtığı en büyük problemlerin başında çevre kirliliği gelmektedir. Bunun en önemli sebebi bilinçsiz tüketicilerin ambalajları geri dönüşüme uygun olarak sınıflandırılmaması ve depolayamamasıdır. Ne yazık ki ülkemizde piyasaya sürülen ambalajların yaklaşık %40'nın geri dönüşüme uğramadığı görülmektedir (Anonim, 2018). Plastik, kâğıt, cam, metal ve kompozitler gibi geleneksel gıda ambalaj malzemeleri yenilebilir gıda ambalajlarında kullanımı sınırlıdır. Polietilen, polipropilen gibi plastikler çevre dostu değildir (Sundqvist-Andberg ve Akerman 2021; Kumar ve ark., 2022). Petrolün işlenmesi sırasında elde edilen, petrol bazlı bu ürünlerin çoğu tek kullanımlıdır ve kullanımdan sonra okyanuslara ve/veya karaya atılmaktadır. Plastiklin yakılması sera gazlarının emisyonuna neden olarak küresel ısınmaya yol açmıştır (Ramakanth ve ark., 2021; Meys ve ark., 2020; Kumar ve ark., 2022). Potansiyel bir çevre dostu olan yenilebilir ambalajlar tüketiciler tarafından tercih edilmektedir (Mohamed ve ark., 2020; De Oliveira Júnior ve ark., 2021; Oloye ve ark., 2020; Kurt ve Çekmecelioğlu, 2021; Kumar ve ark., 2022). Ambalajların sebep olduğu çevre kirliliğini azaltmak adına geri dönüşümlü veya biyoyararlı ambalajlar kullanması için teşvik ve bilinçlendirme çalışmaları yapılmaktadır. En iyi geri dönüşüm sağlayan ve biyoyararlı olarak da sınıflandırılan YFK son zamanlarda oldukça popüler hale gelmiştir.

Yenilebilir ambalajlar gıda kalitesini korur, raf ömrünü uzatır ve atıkları bir dereceye kadar azaltır. Teknolojik gelişmelerin ortaya çıkması ve en son teknolojiye sahip dönüştürme işlemlerinin kullanıma sunulmasıyla, yenilebilir malzemeler yenilebilir filmlere ve kaplamalara dönüştürülebilmektedir. Bu filmler, ambalaj ve poşet şeklinde kullanılabilir. Kaplamalar ise gıda ürünlerinin üzerine sürülerek de kullanılabilir. Yenilebilir ambalajın benzersiz avantajı, ürünün ayrılmaz bir parçası olmasıdır; dolayısıyla tüketicilerin paketi açmasına gerek kalmamaktadır (Saklani ve ark., 2019; Kumar ve ark., 2022).

YFK, "Gıdanın üzerine veya arasına çeşitli yöntemlerle ince bir tabaka halinde kaplanan biyopolimer materyallerdir" (Debeaufort ve ark., 1998; Candan ve Bağdatlı, 2018). Bu materyaller doğal, geri dönüştürülebilir, çevreyi kirliletmeyen ve gıda olarak alınmayıp doğaya bırakıldığında doğada kısa sürede kaybolan biyobozunur maddeler olarak kabul edilir (Candan ve Bağdatlı, 2018).

Tarihi 13. yüzyıllara dayanan YFK'nın ilk uygulamaları Çin'de portakal, limon gibi gıdalar üzerine sürülen mum kaplamalar olduğu düşünülmektedir. Çin'in ardından film ve kaplamalar Avrupa'da nem bariyeri olma ve su kaybını azaltma, gıdaya parlaklık vererek estetik özelliklerini artırmak amacıyla çeşitli gıdaların kaplanmasında kullanılmıştır (Uçan ve Mercimek, 2013).

YFK gıda olarak kullanılan biyopolimerlerden ve gıda saflığında katkı maddelerinden üretilmektedir. YFK biyolojik yapılarına göre genel itibariyle protein, lipid, karbonhidrat bazlı olabilecekleri gibi belirtilen makromoleküllerin kombinasyonları halinde de yapılabilmektedir (Debeaufort ve ark., 1998; Yıldız ve Yangılar, 2016). Biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilirlik, geri dönüştürülebilirlik ve sürdürülebilirlik gibi çeşitli avantajlara sahip olmasına rağmen, zayıf mekanik ve bariyer özelliklerinden dolayı bazı sınırlamalara sahiptir (Singh ve ark., 2021a; Kumar ve ark., 2022). Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için bu biyomateryallere bazı katkı maddeleri eklenebilir. Katkı maddeleri ambalaj malzemelerinin esnekliğini, gaz bariyerini ve mekanik özelliklerini geliştirebilir. Gliserol ve sorbitol de dahil olmak üzere plastikleştiriciler, filmlerin ve kaplamaların şekillerini daha verimli bir şekilde değiştirebilmeleri için daha esnek hale getirir (Abdollahzadeh ve ark., 2021; Sari ve ark., 2021; Kumar ve ark., 2022). Dahası birçok araştırmacı hazırlanan yenilebilir film ve kaplamalara bitki ekstresi ilave ederek, antioksidan, tekstürel ve antimikrobiyal özelliklerini arttırmayı da amaçlamıştır. Ayrıca beyaz karides (Licciardello ve ark., 2018), gökkuşağı alabalığı fileto (Korkmaz,

2016), Nil tilapia balığı filetosu (Alsaggaf ve ark., 2017), Pasifik beyaz karides (Yuan ve ark., 2016), çilek, yenidünya (Özmert Ergin, 2015), elma (Özdemir ve Gökmen, 2019) sucuk, sosis (Polat, 2007), sığır kıyması (Öztürk, 2009) gibi birçok gıda hazırlanan bu yenilebilir filmler ile kaplanmıştır. YFK'a bitki ekstraktlarının ilave edilerek karakterize edildiği ve uygulama yapıldığı bağımsız çok sayıda çalışma olması bizi bu derlemeyi hazırlamaya yöneltmiştir. Bu çalışmada YFK'da bitki ekstraktlarının kullanıldığı bazı çalışmalar bir araya getirilerek kıyaslanmıştır.

Bitki Ekstraktlarının Film Ve Kaplamaların Fizikokimyasal Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Bitki ekstraktlarının yenilebilir film kalınlığına etkisi

Filimlerin homojen olup olmadığının teyit edilmesi için kalınlık analizi yapılmaktadır. Aynı zamanda filmlerin kalınlık derecesi ambalaj olarak kullanım çeşitliliğinin tespit edilmesi için de önemlidir. Film kalınlığı arttıkça filmin içindekini dışarıya karşı koruma özelliği artarken, esneklik özelliğini kaybedebilir (Silva ve ark., 2019). Kekik yağı ilave edilerek oluşturulan yenilebilir filmlerde film kalınlığının kontrol örneğine göre arttığı ifade edilmiştir (Kodal, 2008). Farklı bölgelere ait salep ve guar gam katkılı yenilebilir filmlerin kalınlıklarının ölçüldüğü çalışmada, guar gam katkılı filmlerin daha kalın olduğu buna bağlı olarak opaklığı etkilediği ifade edilmiştir (Kurt, 2013). Kullanılmış kahve telvesi polisakkaritleri ile zenginleştirilmiş CMC (karboksimetil selüloz) filmlerin kalınlığının kontrol grubuna göre çok büyük bir fark oluşturmadığı belirtilmiştir (Ballesteros ve ark., 2018). Kitosan bazlı filmlere kinoa proteini ve ayçiçek yağı ilave edilerek hazırlanan filmlerde hidrofobik grupların eklenmesi ile kalınlığın arttığı ifade edilmiştir (Valenzuela ve ark., 2013). Nane, zencefil, limon otu, limon mersini ve gac yağları dahil olmak üzere farklı bitki esansiyel yağları ve limon mersin özü, yaban mersini külü ve macadamia özü gibi doğal bitki özlerinin ayrı ayrı ve kombinasyonları halinde denenilen pektin bazlı yenilebilir filmlerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında film kalınlığının bitki ekstresi ilavesi ile arttığı belirtilmektedir (Tran ve ark., 2021). Genel olarak değerlendirdiğimizde hidrofobik grup ihtiva eden yapılar film yapısına dahil edildiğinde filmde bir kalınlaşma olurken, hidrofilik yapılarda bu durumun söz konusu olmadığı görülmektedir.

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde su buharı geçirgenliğine etkisi

Gıdalarda raf ömrünü saptamak için su buharı geçirgenliği en önemli analizlerden biridir (Akşehir, 2013). Su buharı geçirgenliği, koruyucu bariyer filmlerin ambalajlanan malzeme için su buharına karşı ne kadar etkili olabileceğini ve hazırlanan ambalajlarda daha az su buharı geçirgenliğinin istendiğini göstermektedir (Huang vd., 2019). Su buharı geçirgenliğinin az ya da çok olması kaplandığı gıda da farklı reaksiyonların gerçekleşmesine sebep olacaktır. Su buharı geçirgenliğinin yüksek çıkması, kaplanan maddede yumuşama, topaklanma, erime, kristallenme, çeşitli kimyasal, enzimatik ve mikrobiyolojik bozulmalara sebep olabileceken, su buharı geçirgenliğinin düşük çıkması ise kaplanan maddede kuruma, sertleşme, parçalanma gıdada bulunan sıvılarda konsantrasyon değişikliğine yol açacaktır (Akşehir, 2013). Işkın (*Rheum ribes* L.) ekstresi ilaveli MS (metilselüloz) filmlerin su buharı geçirgenliğinin filmlerdeki ışkın ekstre miktarı arttıkça azaldığı ifade edilmiştir. Bu durumun ışkın bitkisinin yapısındaki lif içeriğinden kaynaklanabildiği ileri sürülmüştür. (Kalkan ve ark., 2019). Kitosan bazlı filmlere kinoa proteini ve ayçiçek yağı ilave edilerek hazırlanan filmlerde su buharı geçirgenliğinin kontrol grubuna göre kıyaslandığı çalışmalarda hidrofobik grupların ve kümelerin varlığının su buharı geçirgenliğini azaltarak iyileştirdiği ifade edilmiştir (Valenzuela ve ark., 2013). *Prunella grandiflora* (PG), *Prunella laciniata* (PL), *Prunella orientalis* (PO) ve *Prunella vulgaris* (PV) ile hazırlanan kitosan bazlı yenilebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir filmlerin üretimi, karakterizasyonu, antioksidan kapasitesi ve antibakteriyel aktivitesinin araştırıldığı çalışmada bitki ekstraktı içeren her film

numunesinin kontrole kıyasla su buharı geçirgenliğinin ekstrakt konsantrasyonu artışı ile ters orantılı olarak azaldığı ifade edilmektedir (Erken ve ark., 2022).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde kopma anındaki uzama katsayısı (%EB), çekme dayanımı (TS) analizleri üzerindeki etkisi

Çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama katsayısı filmlerin mekanik özelliklerinin göstergesidir. Gıdanın korunması ve gıdanın zarar görmemesi için paketleme maddesinin mekanik özellikleri iyi olmalıdır. %EB kopma anındaki uzamayı gösterir ve filmin elastikiyetiyle alakalıdır. TS ise filmin direncini ifade eder (Liu ve ark., 2020). Memiş (2017) tarafından yapılan çalışmada çemen tohumu bazlı nanokil katkılı filmlerde çekme dayanımı değerinin kontrol örneği ile kıyaslandığında nanokil eklenmesinin anlamlı bir artışa yol açtığı belirtilmiştir. %5,0'ten daha yüksek nanokil içeren filmlerin içerisindeki killerin zayıf dağılımları, kümeleşmeleri ve yüksek yüzey enerjilerinden dolayı filmlerin çekme dayanımında iyileşme sağlamadığı ifade edilmektedir. Ayrıca filmlere nanokil ilavesinin kopma anındaki uzama katsayısında azalmaya neden olduğu ifade edilmiştir (Memiş, 2017). Elma nişastası bazlı poliestere filmlerin içerisinde sırasıyla %0.5, %1 ve %3 oranlarında karvakrol ve sinnemaldehit eklenerek oluşturulan poliestere filmlerin, gerilme mukavemeti, modül ve uzama yüzdesi üzerinde kontrol numunesine göre önemli bir fark oluşturmadığı belirtilmiştir (Ravishankar ve ark., 2009). Papaya püresi içerisine jelatin ve yağı alınmış soya proteini ilave edilerek hazırlanan nişasta bazlı filmlerde, sadece soya içeren papaya pürelili nişasta bazlı filmlerde çekme dayanımı düşerken, kopma anındaki uzama katsayısının arttığı ifade edilmiştir. Sadece jelatin içeren papaya pürelili nişasta bazlı filmlerde ise çekme dayanımının arttığı belirtilmiştir. Hem jelatin hem de yağı alınmış soya proteini içeren papaya pürelili nişasta bazlı filmlerde de çekme dayanımının arttığı kopma anındaki uzama katsayısının azaldığı ifade edilmiştir (Tulamandı ve ark., 2016). Sonuç olarak literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde filmlerin yapısındaki çapraz bağlamalar filmlerdeki protein moleküllerini birbirine bağlar, bu da filmlerin çekme dayanımını artırabilir ve kopma anındaki uzama katsayısını azaltabilir.

Bitki Ekstraktlarının Yenilebilir Filmlerde Renk Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Genel olarak, yenilebilir filmlerin, yaygın polimerik maddelerin görünümünü simüle etmek için mümkün olduğunca renksiz olması gerektiği ifade edilmiştir (Tulamandı ve ark., 2016). Renk üç boyut ile ifade edilir: L^* : Rengin parlaklığı (0: Siyah, 100: Beyaz), a^* : Kırmızılık-yeşillik (-175: Yeşil, +175: Kırmızı), b^* : Sarılık-mavilik (- 175: Mavi, +175: Sarı) (Keskin ve ark., 2017). Esansiyel yağ ilavesi ile renk değişikliğine neden olan ana etmenin yüzey pürüzlülüğü olduğu ifade edilmektedir. Aynı çalışmada yüzeyde pürüzlülüğe neden olan öğelerin, yüzeye gönderilen ışığın farklı açılarla yansımaya, dolayısıyla daha opak ve bulanık görünmesine neden olacağı belirtilmiştir. Bu problemin film üretiminde düşük konsantrasyonda esansiyel yağ kullanılarak aşılacağı ifade edilmiştir (Kalkan, 2014). Dikenli armut kabuğu tozu ve sulu ekstraktının (%2 ve 4) karboksimetil selüloz (CMC) yenilebilir filmlere ilave edilmesi ile oluşan filmlerde renk analizi yapıldığında kontrol örneğinin berrak ve şeffaf olduğu buna karşın sulu ekstraktın eklenmesi ile filmlere kestane renginin hakim olduğu, tozun eklenmesi ile filmlerin bulanıklaştığı ifade edilmektedir. Yani filmlerin parlaklığının, formülasyonlara ekstrakt veya kabuk tozu eklenmesiyle ters orantılı olduğu ifade edilmektedir (Aparicio-Fernández ve ark., 2018). Benzer şekilde oksitlenmiş nişasta filmlerine Betalainler eklendiğinde, kontrole kıyasla a^* 'da parlaklıkta önemli bir azalma ve negatiften pozitif değerlere doğru bir artış gözlemlenmiştir (Zamudio-Flores ve ark., 2015). Jelatin bazlı yenilebilir filmlere farklı konsantrasyonlarda pancar kökü tozu ilavesinin parlaklıkta doğrusal bir azalmaya neden olduğunun gözlemlendiği, kontrole kıyaslandığında daha yüksek a^* ve b^* değerlerine yol açtığı ifade edilmektedir (Iahnke ve ark., 2016).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri üzerindeki etkisi

FT-IR analizi maddelerin molekül yapısını, tanecik yapısını ve varlığını aynı zamanda da organik katmanlarını belirlemede kullanılmaktadır (Baer ve Thevuthasan, 2010; Çokaylıgil, 2013). Bir başka deyişle FT-IR farklı maddeler arasında toplam karışabilirliği göstermektedir (Şahin, 2019). Tavuk proteininden yenilebilir filmin üretildiği çalışmada FT-IR analizin sonucu elde edilen spektrum incelendiğinde üretilen farklı filmlerde pikler arasında çok büyük farklara rastlanmadığı belirtilmiştir. Fakat bazı sapmalar meydana geldiği belirtilirken, bu durumun plastikleştirici olarak katılan gliserolden ileri geldiği ifade edilmiştir (Sarıcaoğlu, 2018). Üzüm posası ekstraktları (su, kloroform ve n-hekzan) ile kitosan bazlı filmler oluşturularak, filmlerin FT-IR özelliklerinin analiz edildiği çalışmada ekstrak ilave edilen filmlerin FT-IR spektrumlarının sadece kitosan içeren filmlerle benzer olduğu ifade edilmiştir (Ferreira ve ark., 2014). Fenolik bileşenlerle zenginleştirilmiş *Ficus racemosa*'dan elde edilen sulu meyve özütünün kitosan (CS) ve sodyum aljinat (SA) bazlı yenilebilir filmlerde kullanıldığı çalışmada film oluşturucu bileşenlerin fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimleri FT-IR metodu ile incelenmiştir. Numunelerin çoğunun FT-IR desenlerinin, iletim yoğunluğundaki küçük bir farkla yaklaşık olarak benzer olduğu belirtilmektedir (Bhatia ve ark., 2023).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde sem (taramalı elektron mikroskobu) analizleri üzerindeki etkisi

SEM analizi filmlerde yüzey morfolojisini belirlemek için yapılmaktadır. SEM analizi yardımıyla yüzey pürüzlülüğünü ve maddelerin yüzeyde yaptığı değişimler incelenebilmektedir. Filmin yüzey pürüzlülüğünün değişmesi geçirgenlik miktarını değiştirdiği için önemlidir (Memiş, 2017). Sıvı formdaki kırmızı ejderha kabuğu ekstraktı ile birleştirilen yayın balığı kemik jelatinli yenilebilir filmin SEM analizlerine göre gözeneksiz düz bir yapıya sahip olduğu ve kırmızı ejder meyvesi kabuğu ekstraktının özelliklerini uzun süre yenilebilir filmde koruduğu ifade edilmektedir (Setyawati ve ark., 2020). Proses atığı olarak atılan küre enginarın (APE) dış taç yaprağının (bract) alkali ekstraktlarının farklı konsantrasyonlarda lignoselülozik elyaf kaynağı olarak kullanıldığı, patates nişastasası bazlı biyobozunur kompozit gıda ambalaj filmlerinde SEM analizi incelendiğinde kontrol örneğinde filminin yüzeyi pürüzsüz ve homojen bir yapı gösterirken, APE'nin filmlere dahil edilmesi tekdüzelik ve düzensizlik sergilediği, filminin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı bu durumun APE'nin film yüzeyinde olası toplanmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Sogut ve Cakmak, 2022). Mangonun hasat sonrası depolanması için Artemisia yağının (AO), soya fasulyesi protein izolatı (SPI) ve jelatin (Jel) ile harmanlanması yoluyla yeni bir gıda ambalaj filminin sentezlendiği çalışmada farklı AO konsantrasyonlarına sahip filmlerin yüzey ve kırılma kesitlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde AO konsantrasyonunun artmasıyla birlikte film yüzeyi, kontrol filmine göre nispeten pürüzlü hale gelir; bu, kurutma işlemi sırasında film oluşturucu çözelti içinde dağılmış AO'nun topaklaşmasından kaynaklanabileceği ifade edilmektedir (Meng ve ark., 2023).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerin termal kararlılığı üzerine etkisi

Termal gravimetrik analiz (TGA), sıcaklık ile bir sistemin (polimerin, karışımın vs) kütlesi arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır (Feist, 2015). Filmlere ilave edilen bileşenlerin filmlerin termal kararlılığını arttırması ısıya dayanıklı ambalajlar geliştirilmesi açısından önemli bir parametredir. Ayçiçeği sapından elde edilen selüloza gliserin, polietilen glikol (PEG) ve sitrik asit (CA) gibi katkı maddelerinin farklı kombinasyonlarda karıştırılarak üretildiği filmlerin termal kararlılığını analiz etmek için yapılan TGA analizi neticesinde filmlere ilave edilen PEG'in termal kararlılığı arttırdığı, gliserin ve sitrik asitin ise termal kararlılığı düşürdüğü ifade edilmiştir (Tufan, 2017). Kumkuat

meyvesinin kabuk ekstraktından kitosan bazlı üretilen filmlerde yapılan TGA analizi neticesinde, filmlere kumkuat kabuğu ekstraktı ilavesinin termal stabiliteyi değiştirmedığı belirtilmiştir (Şahin, 2019). *Hibiscus sabdariffa*'nın aseton ve metanol ekstraktları, patates nişastası ve gliserol ile yapılan filmlerde Metanolik ekstrakt eklendiğinde filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), asetonik ekstrakt eklendiğinden daha düşük olduğu ifade edilmiştir (Cruz-Gálvez ve ark., 2018). Tg parametresi önemlidir çünkü belirli sıcaklık ve nem koşulları depolama sırasında film veya kaplanmış ürünün özelliklerini değiştirebilir. Tg değeri hem antimikrobiyallerin hem de filmin bariyer bileşenlerinin moleküler hareketliliğiyle doğrudan ilişkilidir. Depolama sıcaklığı Tg'den düşükse sert bir film oluşacakken, bunun tersi durum ise esnek bir filmin oluşmasına neden olacaktır (Cruz-Gálvez ve ark., 2018).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde biyobozunurluk analizleri üzerindeki etkisi

Gıda maddelerinin ambalajları genellikle polietilen ve polipropilenden yapılmaktadır. Polietilen ve propilen maddeleri sentetik ve petrol bazlı maddelerdir. Bu nedenle doğada zor çözünmekte ve tam bir bozunma göstermemektedir. Film maddelerinin geliştirilmesinde çevreye daha az zarar vermesi beklendiği için biyobozunma önemli bir özelliktir (Çokaylıgil, 2013). On iki farklı bitki türünden elde edilen nişastalardan, üretilen filmlerin 30 günlük biyobozunurluk analizi neticesinde nişasta bazlı filmlerin %90.03-99.35 aralığında bozunma gösterdiği belirtilirken, selüloz kontrol filmlerinin aynı süre içinde yaklaşık %30'luk bir bozunmaya uğradığı belirtilmiştir. Bu fark nişastanın alfa glikozidik bağına, selülozun ise beta glikozidik bağına sahip olması ile açıklanmaktadır (Torres ve ark., 2011). Bulgur kepeği hemiselülozundan yapılan nanoselüloz kaplı filmlerde bulgur kepeği hemiselüloz ilavesinin filmlerde biyobozunurluğu arttırdığı ifade edilmiştir (Erkoç, 2020). Portakal pektini jeli ve nişasta kompoze edilerek üretilen filmlerin, iki haftalık zaman süresince biyobozunurluk analizi neticesinde filmlerde %78-%99.96 aralığında bozunma meydana geldiği tespit edilmiştir (Çokaylıgil, 2013).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde suda çözünürlük analizleri üzerindeki etkisi

Yüzde suda çözünürlük bir maddenin su içinde çözünme yüzdesi olarak açıklanabilir. Suya direncin yüksek olması veya suda çözünürlüğün düşük olması gıdanın bozulmasını yavaşlattığı bilinmektedir. Bu açıdan bakıldığında suda çözünürlük film maddelerinde genel olarak istenen bir özellik değildir. Film maddelerinin en önemli özelliklerinden biri ise biyobozunur yapıda olmalarıdır. Yüzde suda çözünürlüğün artması biyobozunurluğu hızlandıran bir etmendir. Bu nedenle suda çözünürlüğün yüksek olması filmlerde hem istenen hem de istenmeyen bir özellik olarak açıklanabilir (Bourtoom ve Chinnan, 2008). Ayçiçeği sapından elde edilen selüloza gliserin, polietilen glikol (PEG) ve sitrik asit (CA) gibi katkı maddelerinin farklı kombinasyonlarda karıştırılarak üretildiği filmlerin suda çözünürlüğünün ayçiçek selülozu ilavesiyle arttığı ifade edilmiştir (Tufan, 2017). Papaya püresi ilaveli jelatin, nişasta ve soya proteini bazlı filmlerde suda çözünürlük değerinin hidrofobik özellik gösteren madde ilavesi ile de azaldığı ifade edilmiştir (Tulamandi ve ark., 2016). Ak dut (*Morus alba*) ve kara dut (*Morus nigra*) meyvelerinden elde edilen yenilebilir filmlerin 25°C'de suda çözünürlük değerleri aljinat içerenlerde ortalama %60'lık bir çözünme tespit edildiği, pektin kaynaklı filmlerin ise %99.18'nin suda çözüldüğü belirtilmiştir (Akşehir, 2013). İki farklı yöntemle üretilen ışkın ilaveli yenilebilir filmlerin ışkın ilavesi ile çözünürlüğünün azaldığı ifade edilmiştir (Pekdoğan, 2021).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde absorbands-transmittans analizleri üzerindeki etkisi

Filmlerin Absorbans-Transmittans analizi ışığı geçirip geçirmediğinin belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır. Birçok gıdada ışık maruziyeti nedeniyle bozulmalar meydana gelmekte bu da raf ömrünü olumsuz etkilemektedir. Turna balığından elde edilen jelatinin içerisine iki farklı murta yaprak ekstresi ilave edilen filmlerde, katılan ekstrelerinin koyu tonu nedeniyle ışık absorpsiyonunun arttığı, bu nedenle

iyi bir ışık bariyeri özelliği taşıdığı ifade edilmektedir (Go'Mez-Guille'Na ve ark., 2007). Kinoa tohumlarından ekstrakte edilen nişastadan elde edilen yenilebilir biyofilmlerin kinoa nişastasının açık renkteki yapısı nedeniyle şeffaf renkte olduğunun belirtildiği çalışmada, elde edilen filmlerin ışık geçirgenliğine sahip olduğu ifade edilmektedir (Korkmaz, 2016). Karamuk (*Berberis crataegina* DC.) meyvesinin, tohum yağı ve meyve ekstraktının kitosan matrisine eklenmesiyle kitosan bazlı yenilebilir filmin hazırlandığı çalışmada *B. crataegina*'nın tohum yağı ve meyve ekstraktının kitosan filmine eklenmesi ile UV-görünürlük geçirgenliğinin önemli ölçüde azaldığı belirtilmiştir (Kaya ve ark., 2018).

Bitki Ekstraktlarının Film Ve Kaplamaların Antioksidan Ve Antimikrobiyal Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde antioksidan analizler özellikleri üzerindeki etkisi

Serbest radikallerin sebep olduğu hücresel hasarı engelleyen veya yavaşlatan maddelere antioksidan maddeler denilmektedir (Asada ve ark., 2021; Hossain ve Hossain 2021). Filmlere bitki ekstresi ilave edilerek antioksidan özelliği artırılmak istenmektedir. Böylece organizma için faydalı bir film geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Antioksidanlar, gıdanın oksidasyon oranını azaltan, böylece gıdanın tadını ve besin değerini kontrol eden, sonuçta gıda ürününün raf ömrünü uzatan aktif yenilebilir ambalajın bir başka örneğidir (Gaikwad ve ark. 2016; Singh ve ark. 2018; Ribeiro ve ark. 2020; Chawla ve ark. 2021; Massoud ve ark., 2021; Kumar ve ark., 2022). Yeşil çay ekstraktı ilaveli kitosan bazlı filmlerin DPPH (2,2 diphenyl 1 picrylhydrazyl) radikal giderme aktivitesinin ekstrakt konsantrasyonuna bağlı olarak artış gösterdiği ifade edilmektedir. Benzer şekilde toplam fenolik maddenin analiz edildiği Foline-Ciocalteu yönteminin sonucunda ise kitosan bazlı filmlere yeşil çay ekstresinin ilavesinin antioksidan özelliği arttığı ortaya konulmuştur (Apriyantil ve ark., 2018). Çipura balığından elde edilen balık jelatin ve karotenoid konsantresi ilaveli yenilebilir filmlerin ABTS (2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) ve FRAP (ferric reducing antioxidant power assay) antioksidan yöntemlerine göre antioksidan aktiviteye sahip olduğu ifade edilmiştir (Akagündüz, 2010). Zeytin yaprağı ekstraktı (OLE) veya guava yaprağı ekstraktı (GLE) ekleyerek iki pektin (PEC) yenilebilir filmin işlevselliğinin geliştirmek istendiği çalışmada DPPH radikal giderme aktivitesinin kontrole kıyasla ekstrakt ilave edilenlerde önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir (Sabbah ve ark., 2023).

Bitki ekstraktlarının yenilebilir filmlerde antimikrobiyal etkisi

Patojen/istenmeyen mikroorganizmaların oluşumunu veya etkinliğini azaltarak durduran bileşiklere antimikrobiyal maddeler denilmektedir. Filmlere bitki ekstresi ilave edilerek antimikrobiyal karakterde filmler yapılması amaçlanmaktadır. Antimikrobiyal ajanlar olarak yenilebilir esansiyel yağlar mikrobiyal büyümeyi engelleyebilir ve gıdanın raf ömrünü uzatabilir (Singh ve ark. 2021b, 2018; Campos ve ark. 2010; Kumar ve ark., 2022). Defne, fesleğen ve limon yaprağı ilaveli ksantan gam filmlerde *Enterobacteriaceae* ve *Staphylococcus spp.* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkilerinin disk difüzyon yöntemine göre limon yaprağı ekstresinin antimikrobiyal aktivitesinin düşük olduğu ifade edilmiştir (Sürengil, 2014). Diğer taraftan, tapyoka nişastası ve ksantan gam kombinasyonu ile oluşturulan filmlerin antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu ifade edilmiştir (Flores ve ark., 2010). Limon, portakal, kırmızı elma, yeşil elma kabuk artıklarından elde edilen ekstraktların antimikrobiyal aktiviteleri belirlenerek, en yüksek antimikrobiyal aktivite gösteren ekstrenin yenilebilir filmlerde kullanıldığı çalışmada, en yüksek aktivite gösteren portakal ve limon kabuklarından elde edilen doğal antimikrobiyal ekstrakt ile karagenan, ksantan ve keçiyoynuzu içeren yenilebilir filmlerin olduğu belirtilmiştir. Ardından filmlerin antimikrobiyal etkinliği Disk Difüzyon Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Limon ve portakal kabuklarının ekstrelerinden hazırlanan yenilebilir filmlerin oluşturdukları zon çapları değerlendirildiğinde filmlerden ksantan limon, karagenan portakal, karagenan

limon ve keçiyoynuzu limonun daha fazla antimikrobiyal özellikte olduğu tespit edilmiştir (Kılınç ve ark., 2018). *Aquilaria agallocha*'nın kabuk ekstresinden (0, 1, 4 ve 8 mL) farklı oranlarda alınarak kitosan bazlı filmler hazırlanarak *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkinliğinin araştırıldığı çalışmada kontrol grubu dikkate alındığında *A. agallocha* ekstraktı-kitosan yenilebilir filmlerinin tamamının bakterilerin üremesini önlediği belirtilmektedir (Karkar ve ark., 2023)

SONUÇ

Genel olarak film kalınlığının, su buharı geçirgenliğinin ve termal kararlılığın filme katılan bitki ekstresine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği, özellikle hidrofobik yapıdaki ekstraların film kalınlığı ile termal kararlılığı arttırdığı, su buharı geçirgenliği ile sudaki çözünürlüğü azalttığı buna karşın hidrofilik yapıdaki ekstraların ise kalınlığı, su buharı geçirgenliği, termal kararlılığı ve sudaki çözünürlüğü etkilemediği sonucuna varabiliriz.

Filmlere ilave edilen bitki ekstraları, filmlerin yapısındaki çapraz bağlar nedeniyle filmlerdeki protein moleküllerinin birbirine tutunmasını sağlar, bu da filmlerin çekme dayanımını artırabilir ve kopma anındaki uzama katsayısını azaltabilir. Filmlere ilave edilen bitki ekstralarının şeffaf olmamaları kaydı ile film renginde değişimlere neden olduğu, özellikle koyu renkli bitki ekstralarının ilave edilmesinin ışık geçirgenliğini azaltıcı ve absorbanı artırıcı yönde etki etmesi nedeniyle kaplanan gıdaları lipid oksidasyonuna karşı daha iyi koruyacağı literatürler incelendiğinde tespit edilmektedir.

FT-IR analizleri incelendiğinde film reçetesine bağlı olarak önemli fonksiyonel gruplarının pik verdiği, ayrıca film kompozisyonlarına göre etkileşimler, baskılama ve tek tek bileşenlerin birleşik etkisinin neler olduğu pikler aracılığıyla ortaya çıktığı ifade edilmektedir. Yenilebilir filmlerde SEM görüntüleri incelendiğinde filmlere hidrofobik ve lif içeriği yüksek yapıların ilave edilmesinin yapıda faz ayrılmasına neden olduğu, pürüzlülüğü arttırdığı dolayısıyla homojenliği bozduğu anlaşılmaktadır. Yenilebilir filmlerin polimer materyale göre biyobozunmaya uğradığı, bir aylık süre zarfında neredeyse tamamının bozunduğu söylenebilir. Bitki ekstralarının genel olarak antioksidan aktiviteyi arttırdığı, antimikrobiyal aktivitede ise mikroorganizma ve kullanılan yöntemlere göre değişkenlik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Yaptığımız bu çalışma, yenilebilir filmler konusunu araştırmaya başlayan akademisyenlerimiz için kapsamlı bir kaynak olmasının yanı sıra ilgili konuda araştırma alanı belirlemek isteyen akademisyenlerimize bir rehber niteliği taşımaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Siirt Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü, Tarafından “2019-SİÜFEB-026” adlı proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışmasının olmadığını beyan eder.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Abdollahzadeh, E., Nematollahi, A., Hosseini, H. (2021). Composition of antimicrobial edible films and methods for assessing their antimicrobial activity: a review. *Trends Food Sci Technol* 110:291–303. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.084>

- Akagündüz, Ö. Y. (2010). *Çipura işleme atıklarının yan ürün olarak değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 20-27. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Akşehir, K. (2013). *Akdut (Morus Alba) ve Karadut (Morus Nigra) Meyvelerinden Elde Edilen Yenilebilir Filmlerin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 40. Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/675487>
- Alsagaf, M. S., Moussa, H. S., Tayel A. C. (2017). Application of fungal chitosan incorporated with pomegranate peel extract as edible coating for microbiological, chemical and sensorial quality enhancement of Nile tilapia fillets, *International Journal of Biological Macromolecules*, 99 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.017>
- Anonim, (2018). Ambalaj ve ambalaj atıkları istatistikleri (2015), *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Ambalaj Bülteni*, 2, Ankara
- Aparicio-Fernández, X., Vega-Ahuatzin, A., Ochoa-Velasco, C.E. et al. (2018). Physical and Antioxidant Characterization of Edible Films Added with Red Prickly Pear (*Opuntia ficus-indica* L.) cv. San Martín Peel and/or Its Aqueous Extracts. *Food Bioprocess Technol* 11, 368–379 <https://doi.org/10.1007/s11947-017-2017-x>.
- Apriyantil, D., Rokhati, N, Mawarni, N., Khoiriyah, Z., Istirokhatun, T. (2018). Edible coating from green tea extract and chitosan to preserve strawberry (*Fragaria vesca* L.). *MATEC Web of Conferences* 156, 0-1022. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815601022>
- Asada, C., Suzuki, A., Nakamura, Y. (2021). Production and antioxidant activity of phenolic compounds from indigo plant waste using pressurized microwave-assisted hydrothermal treatment followed by water extraction. *Biomass Convers Biorefinery* 2021:1–9. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-01758-6>
- Baer, D.R., Thevuthasan, S. (2010), “Characterization of thin films and coatings”, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 749-864.
- Ballesteros, L. F., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Mussatto, S. I. (2018). Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.060>
- Bhatia, S., Al-Harrasi, A., Shah, Y.A., Jawad, M., Al-Azri, M.S., Ullah, S., Anwer, M.K., Aldawsari, M.F., Koca, E., Aydemir, L.Y. (2023). Physicochemical Characterization and Antioxidant Properties of Chitosan and Sodium Alginate Based Films Incorporated with Ficus Extract. *Polymers*, 15, 1215. <https://doi.org/10.3390/polym15051215>
- Bourtoom, T., Chinnan, M. S. (2008). Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film, *LWT-Food science and Technology*, 41(9), 1633-1641 <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014>
- Campos, C.A., Gerschenson, L.N., Flores, S.K. (2010). Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food Bioprocess Technol* 46(4):849–875. <https://doi.org/10.1007/S11947-010-0434-1>
- Candan, T., Bağdatlı, A. (2018). Gıda ürünlerinde yenilebilir film ve kaplama uygulamaları. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi* 5 (2), 645-655.
- Chawla, R., Sivakumar, S., Kaur, H. (2021). Antimicrobial edible films in food packaging: current scenario and recent nanotechnological advancements- a review. *Carbohydr Polym Technol Appl* 2:100024. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100024>
- Çokaylıgil, Z. (2013). *Portakal Kabuklarından Biyobozunur Nanokompozit flm üretilmesi ve gıda ambalajı olarak değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 39-54. Erişim Adresi: <https://hdl.handle.net/11421/4733>
- Cruz-Gálvez, A.M., Castro-Rosas, J., Rodríguez-Marín, M.L., Cadena-Ramírez, A., Tellez-Jurado, A., Tovar-Jiménez, X., Chavez-Urbiola, E.A., Abreu-Corona, A., Gómez-Aldapa, C.A. (2018). Antimicrobial activity

- and physicochemical characterization of a potato starch-based film containing acetic and methanolic extracts of *Hibiscus sabdariffa* for use in sausage, 93, 300-305, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.02.064>
- De Oliveira Júnior, S.D., de Araújo J.S., de Azevedo, E.A. et al (2021). Exploiting films based on pectin extracted from yellow mombin (*Spondias mombin* L.) peel for active food packaging. *Biomass Convers Biorefinery* 2021:1–15. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-01321-3>
- Debeaufort, F., Gallo, J.A.Q., Voilley, A. (1998). Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review, *Critical Reviews in Food Science* 38(4), 299-313.
- Erken, İ., Şahin, S., Karkar, B., Akça, B., & Özakin, C. (2022). Chitosan based edible film incorporating different *Prunella* L. extracts, characterization and their antioxidant properties. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(7), e16658. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16658>
- Erkoç, M. (2020). *Bulgur Kepeği Hemiselülozu Temelli Nanoselüloz Katkılı biyobozunur filmlerin üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, 58. Erişim Adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Feist, M., 2015. Thermal analysis: basics, applications, and benefits, *Chemical Texts*, 8, 1-12,
- Ferreira, A.S., Nunes, C., Castro, A., Ferreira, P., Coimbra, A.M. (2014). Influence of grape pomace extract incorporation on chitosan films properties, *Carbohydrate Polymers*, 113, 490-499, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.032>.
- Flores, S.K., Costa, D., Yamashita, F., Gerschenson, L.N., Grossmann, M.V. (2010). Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion, *Materials Science and Engineering*, 30, 200–205.
- Gaikwad, K.K., Lee, J.Y., Lee, Y.S. (2016). Development of polyvinyl alcohol and apple pomace bio-composite film with antioxidant properties for active food packaging application. *J Food Sci Technol* 53:1608–1619. <https://doi.org/10.1007/S13197-015-2104-9>
- Go' Mez-Guille' Na, M. C., Ihlb, M., Bifanib, V., Silvab, A., Monteroa, P. (2007). Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). *Food Hydrocolloids*, 21; 1133–1143.
- Hossain, M.A., Hossain, M.S. (2021). Optimization of antioxidative phenolic compound extraction from freeze-dried pulp, peel, and seed of Burmese grape (*Baccaurea ramiflora* Lour.) by response surface methodology. *Biomass Convers Biorefinery* 1:1–15. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-01761-X>
- Huang, S., Xiong, Y., Zou, Y., Dong, Q., Ding, F., Liu, X., & Li, H. (2019). A novel colorimetric indicator based on agar incorporated with *Arnebia euchroma* root extracts for monitoring fish freshness. *Food Hydrocolloids*, 90, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.009>
- Iahnke, A. O. S., Costa, T. M. H., de Oliveira Rios, A., & Flôres, S. H. (2016). Antioxidant films based on gelatin capsules and minimally processed beet root (*Beta vulgaris* L. var. *Conditiva*) residues. *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (10), 1–10
- Kalkan, S., Otağ, M.R., Engin, M. S. (2019). Physicochemical and bioactive properties of edible methylcellulose films containing *Rheum ribes* L. extract, *Food Chemistry Dergisi*, 3-28.
- Kalkan, S. (2014). *Farklı antimikrobiyel maddeler içeren yenilebilir film kaplamaların Macar salamında kullanım olanakları ve listeria innocua inaktivasyonu üzerine etkileri*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 40- 42. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Karkar, B., Şahin, S., Bekiz, D., Akça, B., Özakin, C., (2023). Evaluation of antioxidant films of chitosan with *Aquilaria agallocha* extract as packaging material, *J Food Sci* 88, (6), 2571-2582, <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16613>
- Kaya, M., Ravikumar, P., İlk, S., Muhtaba, M., Akyuz, L., Labidi, J., Salaberria, A.M., Cakmak, Y.S., Karaman, Erkul, S. (2018). Production and characterization of chitosan based edible films from *Berberis crataegina*'s fruit extract and seed oil, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 45, 287-297, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.11.013>

- Keskin, M., Setlek, P., Demir, S., (2017). Renk ölçüm sistemlerinin gıda bilimleri ve tarımda kullanım alanları, *International Advanced Researches & Engineering Congress*, 2350–2359.
- Kılınç, B., Yalçın, H. T. & Sürengil, G. (2018). Meyve Kabuklarının Gıdalar için Antimikrobiyal Madde ve Yenilebilir Film olarak Etkinliklerinin Belirlenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (1) , 144-157 . DOI: 10.31466/kfbd.409052
- Kodal, B. (2008). *Antioksidan Özellikteki Yenilebilir Filmlerin Sığır Kıymasının Oksidatif Stabilitesine Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-34. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Korkmaz, F. (2016). *Yenilebilir Biyofilm Olarak Kinoa (Chenopodium Quinoa)'Nın Gökkuşağı Alabalığı (Onchorynchus Mykiss) Filetolarının Raf Ömrü Üzerine Etkisinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 19-25. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Kumar, L., Ramakanth, D., Akhila, K., Gaikwad, K.K. (2022). Edible films and coatings for food packaging applications: a review, *Environmental Chemistry Letters* 20:875–900, <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01339-z>
- Kurt, A.S., Cekmecelioglu, D. (2021). Bacterial cellulase production using grape pomace hydrolysate by shake-flask submerged fermentation. *Biomass Convers Biorefinery* 1:1–8. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-01595-7>
- Kurt, A. (2013). *Salep Glukomannanın Film Oluşturma Özellikleri ve Emülsiyon Stabilitesine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51-60. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Licciardello, F., Kharchoufi, S., Muratore, G., Restuccia, C. (2018). Effect of edible coating combined with pomegranate peel extract on the quality maintenance of white shrimps (*Parapenaeus longirostris*) during refrigerated storage, *Food Packaging and Shelf Life*, 17 (2018) 114–119.
- Liu, C., Huang, J., Zheng, X., Liu, S., Lu, K., Tang, K., Liu, J. (2020). Heat sealable soluble soybean polysaccharide/gelatin blend edible films for food packaging applications, *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100485.
- Massoud, R., Khodaei, D., Hamidi-Esfahani, Z., Khosravi-Darani, K. (2021). The effect of edible probiotic coating on quality of fresh fruits and vegetables: fresh strawberries as a case study. *Biomass Convers Biorefinery* 2021:1–10. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-01332-0>
- Memiş, S. (2017). *Çemen Tohumu Bazlı Nanokil Katkılı Biyobozunur Nanokompozit Film Üretimi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 29-42. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Meng, X., Lv, Z., Jiang, T., Tan, Y., Sun, S., Feng, J. (2023). Preparation and Characterization of a Novel Artemisia Oil Packaging Film and Its Application in Mango Preservation. *Foods*, 12, 2969. <https://doi.org/10.3390/foods12152969>
- Meys, R., Frick, F., Westhues, S. et al. (2020). Towards a circular economy for plastic packaging wastes—the environmental potential of chemical recycling. *Resour Conserv Recycl* 162:105010. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105010>
- Mohamed, S.A.A., El-Sakhawy, M., El-Sakhawy, M.A.M., (2020). Polysaccharides, protein and lipid -based natural edible films in food packaging: a review. *Carbohydr Polym* 238:116178. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116178>
- Oloye, M.T., Jabar, J.M., Adetuyi, A.O., Lajide, L., (2021). Extraction and characterization of pectin from fruit peels of *Irvingia gabonensis* and pulp of *Cola milleni* and *Theobroma cacao* as precursor for industrial applications. *Biomass Convers Biorefinery* 2021:1–9. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-01366-4>
- Özdemir, K.S., Gökmen, V. (2019). Effect of chitosan-ascorbic acid coatings on the refrigerated storage stability of fresh-cut apples, *Journal of Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 9, 503.

- Özmert Ergin, S. (2015). *Kiraz ve Kayısı Ağacı Reçinelerinin Yenilebilir Film Özelliklerinin İncelenmesi ve Gıda Kaplamasında Kullanımları*. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 35-46. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Öztürk, G. (2009). *Likopen İçeren Yenilebilir Filmlerin Sığır Kıymasının Oksidatif Stabilitesine Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15-17. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Pekdoğan, E. (2021). *Işkın (Rheum Ribes L.) İlaveli Yenilebilir Film Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Siirt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt, 30-33. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Polat, H. (2007). *İşlenmiş Et Ürünlerinde Yenilebilir Filmlerin ve Kaplamaların Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 22-27. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Ramakanth, D., Singh, S., Maji, P.K., Lee, Y.S., Gaikwad, K.K. (2021). Advanced packaging for distribution and storage of COVID-19 vaccines: a review. *Environ Chem Lett* 19:3597–3608. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01256-1>
- Ravishankar, S., Zhu, L., Olsen, C. W., McHugh, T. H., Friedman, M. (2009). Edible apple film wraps containing plant antimicrobials inactivate foodborne pathogens on meat and poultry products, *Journal of Food Science*, 74(8).
- Ribeiro, A.M., Estevinho, B.N., Rocha, F. (2020). Preparation and incorporation of functional ingredients in edible films and coatings. *Food Bioprocess Technol* 142(14):209–231. <https://doi.org/10.1007/S11947-020-02528-4>
- Sabbah, M., Al-Asmar, A., Younis, D., Al-Rimawi, F., Famiglietti, M., Mariniello, L. (2023). Production and Characterization of Active Pectin Films with Olive or Guava Leaf Extract Used as Soluble Sachets for Chicken Stock Powder. *Coatings*. 13(7):1253. <https://doi.org/10.3390/coatings13071253>
- Sahin, F. (2019). *Gıda Ambalajı Olarak Yenilebilir Biyokompozit Filmlerin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 30-34. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Saklani, P.S., Nath, S., Kishor, Das, S., Singh, S.M., (2019). A review of edible packaging for foods. *Int J Curr Microbiol Appl Sci*. <https://doi.org/10.20546/ijemas.2019.807.359>
- Sari, Y.W., Putri, S.Y., Intan, N. et al. (2021). The effect of sorbitol and sweet sorghum to carrageenan ratio on the physicochemical properties of sweet sorghum/carrageenan bioplastics. *Biomass Convers Biorefinery* 2021:1–10. <https://doi.org/10.1007/S13399-020-01254-3>
- Sarıcaoğlu, F.T. (2018). *Mekanik olarak ayrılmış tavuk eti proteinlerinden antioksidan ve antimikrobiyal katkı yenilebilir film üretimi ve ısı işlem görmüş sucuklarda kullanımı*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 143. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Setyawati, S.R., Hanafi, H., Nurdiani, N., Widyahapsari, D.A.N. (2020). Production and Characterization of Edible Film from Catfish (*Clarias Gariepinus*) Bone Gelatin Incorporated with Red Dragon Fruit (*Hylocereus Polyrhizus Britton and Rose*) Peel Extract. *Orient J Chem*;36(4). <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/360420>
- Silva, O. A., Pellá, M. G., Pellá, M. G., Caetano, J., Simões, M. R., Bittencourt, P. R., Dragunski, D. C. 2019. Synthesis and characterization of a low solubility edible film based on native cassava starch, *International journal of biological macromolecules*, 128, 290-296
- Singh, G., Singh, S., Kumar, B., Gaikwad, K.K. (2021a) Active barrier chitosan films containing gallic acid based oxygen scavenger. *J Food Meas Charact* 15:585–593. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00669-w>
- Singh, S., Gaikwad, K.K., Lee, Y.S. (2018). Antimicrobial and antioxidant properties of polyvinyl alcohol bio composite films containing seaweed extracted cellulose nano-crystal and basil leaves extract. *Int J Biol Macromol* 107:1879–1887. <https://doi.org/10.1016/j.ijbio mac.2017.10.057>

- Singh, S., Maji, P.K., Lee, Y.S., Gaikwad, K.K. (2021b). Applications of gaseous chlorine dioxide for antimicrobial food packaging: a review. *Environ Chem Lett* 19:253–270. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01085-8>
- Sundqvist-Andberg, H., Åkerman, M. (2021). Sustainability governance and contested plastic food packaging – An integrative review. *J Clean Prod* 306:127111. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127111>.
- Sogut, E., Cakmak, H. (2022). Using of Lignocellulosic Fiber Extracted from Artichoke Outer Petal Leaves as Filler in Potato Starch-Based Composite Films. *Waste Biomass Valor* 13, 4861–4868 <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01855-1>
- Sürengil, G., (2014). *Defne (Laurus Nobilis) ve Fesleğen (Ocimum Basilicum) Ekstraktları Kullanılarak Üretilen Yenilebilir Filmlerin Alabalık (Oncorhynchus Mykiss) Filetolarına Etkilerinin Tespiti*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 30-48. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Torres, F. G., Troncoso, O. P., Torres, C., Díaz, D. A., Amaya, E. (2011). Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops, *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(4), 603–606.
- Tran, T.T.B., Vu, B.N., Saifullah, M., Nguyen, M.H., Pristijono, P., Kirkman, T., Vuong, Q.V. (2021). Impact of Various Essential Oils and Plant Extracts on the Characterization of the Composite Seaweed Hydrocolloid and Gac Pulp (*Momordica cochinchinensis*) Edible Film. *Processes*, 9, 2038. <https://doi.org/10.3390/pr9112038>
- Tufan, M. (2017). *Ayçiçeği Sapından Yenilebilir Cmc Film Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 36-38. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Tulamandi, S., Rangarajan, V., Rizvi, S. H. S., Singhal, R. S., Chattopadhyay, R. K., Saha, N. C. (2016). A biodegradable and edible packaging film based on papaya puree, gelatin, and defatted soy protein. *Food Packaging and Shelf Life* 10, 60–71.
- Uçan, F., Mercimek, H. A. (2013). Gıda endüstrisinde kitosan filmlerin önemi, *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2), 79-85.
- Valenzuela, C., Abugoch, L., Tapia, C. (2013). Quinoa Protein-Chitosan-Sunflower Oil Edible Film: Mechanical, Barrier and Structural Properties, *Lwt-Food Sci Technology*, 50; 531–7.
- Yıldız, O. P. ve Yangılar, F. (2016). Yenilebilir film ve kaplamaların gıda endüstrisinde kullanımı, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(1), 27–35.
- Yuan, G., Lv, H., Tang, W., Zhang, X., Sun, H., (2016). Effect of chitosan coating combined with pomegranate peel extract on the quality of Pacific white shrimp during iced storage. *Food Control*, 59.
- Zamudio-Flores, P. B., Ochoa-Reyes, E., Ornelas-Paz, J. D. J., Tirado-Gallegos, J. M., Bello-Pérez, L. A., Rubio-Ríos, A., & Cárdenas-Felix, R. G. (2015). Caracterización fisicoquímica, mecánica y estructural de películas de almidones oxidados de avena y plátano adicionadas con betalainas. *Agrociencia*, 49(5), 483–498, <https://doi.org/10.13005/ojc/360420>

Atf İçin: Kılıç, M., Aydın, A. C., Maali, M ve Maali, M. (2024). Çarpık Eksenli Standart Çelik Profillerin Eğilme Kapasitesinin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 284-293.

To Cite: Kılıç, M., Aydın, A. C., Maali, M & Maali, M. (2024). Investigation of Flexural Capacity Warped Axis Standart Steel Profiles. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 284-293.

Çarpık Eksenli Standart Çelik Profillerin Eğilme Kapasitelerinin İncelenmesi

Mahmut KILIÇ^{1*}, Abdulkadir Cüneyt AYDIN¹, Mahyar MAALİ², Merve MAALİ²

Öne Çıkanlar:

- Kaçıklığın artması eğilme momenti kapasitesini azaltmıştır
- Kaçıklığın artması enerji sönümlenme kapasitesini azaltmıştır
- Çelik kirişlerdeki kaçıklık değerinin artması ile hasar seviyesi de artmaktadır.

Anahtar Kelimeler:

- Çelik yapılar
- Eksen çarpılması
- Eğilme davranışı
- Montaj

ÖZET:

Çelik yapılar gelişmişlik seviyesinin de bir göstergesi olarak günlük hayatta giderek fazla yer bulmaktadır. Ancak, çelik yapıların imalat ve montajı esnasında bazı problemlerle karşılaşılması kaçınılmazdır. Bu tür problemler büyük veya küçük boyutlu olabilmektedirler. Bu tür problemlerden önde gelen bir tanesi; standart profillerden oluşturulan kiriş sisteminde, kirişlerin yerleştirilmesi ile ortaya çıkan hatalardır. Bu durum yapının projelendirilmesi sürecinde ön görülen kabuller ile uyum göstermemektedir. Böyle bir durumda yapı hesaplanan yükleri taşıyamayacak ve yapı ciddi hasarlar alabilecek bir duruma gelebilecektir. Bu kapsamda; taşıyıcı sistemi çelik olarak imal edilen binalarda kiriş olarak kullanılan standart profillerin eksenlerinden 5°, 10°, 15°, 20° ve 25°'lik açılarla montaj sürecinde hatalı olarak yerleştirilmesi sebebiyle meydana gelecek olumsuz durumlar incelenmiştir. Çelik kirişlerin yerleştirilmesinde meydana gelen çarpıklık sebebiyle ortaya çıkan eksenden kaçıklık kiriş için projesinde ön görülen yük kapasitesi azalmış ve bu duruma paralel olarak elamanın ve/veya yapının taşıma kapasitesini de büyük ölçüde zayıflamıştır. Çarpık eksenli olarak hazırlanan çelik profillerle yapılan deneyler sonucunda yük-deplasman grafikleri elde edilerek, taşıma kapasitesindeki kayıplar; hatasız (mükemmel) profillerle karşılaştırılarak bu tür imalat veya montaj hatalarının yapıda meydana getirdiği taşıma gücü kayıpları irdelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçların irdelenmesiyle birlikte bu tür montaj ve/veya imalat hatalarının olumsuz etkileri ve bu etkilerin seviyesi literatüre kazandırılacak, mühendislik bilinç ve ön görüşünün gelişiminin sağlanarak geleceğe matuf muhtemel işçilik, montaj vb. hataların önüne geçilmesi planlanmaktadır.

Investigation of Flexural Capacities of Warped Axis Standard Steel Profiles

Highlights:

- Increasing the misalignment decreased the flexural moment capacity.
- Increasing the misalignment decreased the energy dissipation capacity
- The damage rate increases with the increase in the misalignment value in steel beams

Keywords:

- Steel structure
- Axis distortion
- Flexural behavior
- Assembly

ABSTRACT:

Steel structures are increasingly taking place in daily life as an indicator of the level of development. However, it is inevitable to encounter some problems during the manufacturing and assembly of steel structures. Such problems can be large or small. One of the leading problems of this kind; These are the errors that occur with the placement of the beams in the beam system formed from standard profiles. This situation does not comply with the assumptions foreseen in the project design process of the building. In such a case, the structure will not be able to carry the calculated loads and the structure will be in a situation where serious damage can occur. Within this scope; In this study, negative situations that may occur due to incorrect placement of the standard profiles used as beams in buildings whose carrier system is made of steel at 5°, 10°, 15° and 20° angles from their axes during the assembly process were examined. The load capacity foreseen in the project for the eccentricity beam caused by the skewness in the placement of the steel beams has decreased and in parallel to this situation, the bearing capacity of the element and/or the structure has weakened considerably. The load-displacement graphs were obtained as a result of the experiments with the steel profiles prepared with a crooked axis, and the losses in the carrying capacity; By comparing with the perfect (perfect) profiles, the bearing capacity losses caused by such manufacturing or assembly errors in the structure are examined. With the examination of the experimental results obtained, the negative effects of such as assembly and /or manufacturing error, and the level of these effects will be brought to the literature. It is planned to prevent errors.

¹ Mahmut Kılıç ([Orcid ID: 0000-0003-0947-685X](https://orcid.org/0000-0003-0947-685X)), Abdulkadir Cüneyt Aydın ([Orcid ID: 0000-0002-6696-4297](https://orcid.org/0000-0002-6696-4297)) Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

² Mahyar Maali ([Orcid ID: 0000-0002-6398-1139](https://orcid.org/0000-0002-6398-1139)), Merve Maali ([Orcid ID: 0000-0001-8717-0800](https://orcid.org/0000-0001-8717-0800)) Erzurum Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye ve Maali Çelik Ar-Ge Danışmanlık Müh. İnş. Taa. San. Tic. Ltd. Şti .

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mahmut Kılıç, e-mail: mahmut.kilic@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Gerek imalat gerekse montaj sürecinde çelik yapıların olmazsa olmazı niteliğindeki standart çelik profiller eksen çarpılmasına maruz kalabilmektedir. Ekseni çarpılan bir çelik profilin ise gerek tasarım sürecinde ele alınan taşıma kapasitesi, gerekse öngörülen kesit tesirleri bağlamındaki davranışı yük aktarımındaki değişim ve oluşan ikincil kuvvetlerin etkisiyle öngörülen elemen ve/veya yapısal davranışı sergileyememektedir. Bu bağlamdaki kusur ve hataların özellikle deprem gibi namüsaıt kuvvetler tesirinde iken yapının tasarım davranışının dışına çıkması, beklenen performans seviyelerini sağlayamamasına sebebiyet verebilmektedir. Özellikle çelik yapıların kiriş elemanlarında karşılaşılabilen bu durumu incelemek maksadıyla standart çelik profillere eksenlerinden 5°, 10°, 15° ve 20° lik açılarla eksenden çarpıklığı verilerek, hatalı olarak yerleştirilmesi ve/veya imalatı sebebiyle meydana gelebilecek olumsuz durumlar eğilme davranışı bağlamında incelenmiştir. İmalat ve montaj sürecinde eksen çarpılması olmayan kiriş elemanlar mükemmel olarak nitelendirilerek çarpık eksenli profillerin eğilme davranışları ile karşılaştırılması yapılacaktır. Böylece inşa edilecek çelik yapılarda imalat ve/veya montaj esnasında oluşacak hataların tasarım sürecinde göz önüne alınması hedeflenmektedir. Oluşacak hatalar sonucunda ne gibi olumsuzlukların ortaya çıkacağı, ortaya çıkacak olumsuzlukların yapıya nasıl etki edeceği irdelenmiştir.

I-kesit, çelik binaların ve köprülerin yapımında kullanılan en bilinen profildir. Bu açık kesit, uygulanan yük düzlemindeki yüksek rijitliği nedeniyle tercih edilir; ancak zayıf yanal ve burulma sertliği nedeniyle burkulmaya karşı düşük dirençlidir (Matloub ve ark, 2023). Dolayısıyla da bu çalışmada da I kesitli kirişlerin davranışı ele alınmıştır. Çelik yapıların tasarımına yönelik uluslararası tasarım yönetmeliklerinde, yerel burkulma meydana gelmeden teorik plastik limit kapasitelerine kadar yüklenebilen yüksek dönme ve deformasyon kapasitesine sahip daha narin elemanlar ile plastik kapasiteye ulaşılmadan önce mukavemeti yerel burkulma ile belirlenecek daha ince elemanlar arasında ayırım yapmak için yaygın olarak bir sınıflandırma sistemi kullanılmaktadır. Geometri ve malzemenin geometrik ve elastik özelliklerine ek olarak, gerinim sertleşmesi, nihai mukavemet ile akma gerilmesi arasındaki oran ve malzemenin gerilme-şekil değiştirme eğrisinde bir akma platosunun varlığı veya yokluğu, elde edilen dönme kapasitesini önemli ölçüde etkiler (Liu ve ark, 2020; Studer ve Taras 2023).

İmalat ve/veya montaj hatalarından kaynaklanan nedenlerden dolayı kirişler kendi kapasitelerinde çalışmamaktadırlar. Bu durum, yapının projelendirilmesi yapılırken alınan sonuçlarla uyumlu olmamakta ve hesaplanan yükü taşıyamayarak yapıya ciddi hasarlar vermektedir. Çelik kirişlerin ekseninin çarpık olması durumunda yük kapasitesi azalır ve taşıma kapasitesini de büyük ölçüde kaybeder. Bu çalışmada ekseni çarpılmış kirişlerin eğilme etkisinde taşıma gücü kayıpları incelenecektir. Literatürde bu konu ile ilgili yeter sayıda çalışma mevcut değildir.

J.P. Boyer, (1964), çelik kirişin imalatını, eşdeğer uzunluk hesabını ve uç elastik bağlantı hesabını detaylı olarak açıklamaktadır. Okubo ve ark. (1985), kirişin burkulma analizi üzerine on altı adet deney yaparak, göçme davranışı, diyafram nervürlerinin boyutu ve yükün uygulama modu arasında ki ilişkiyi ortaya koymuşlardır.

Zaarour ve ark. (1996), on iki kiriş üzerinde yaptıkları deneyler sonucunda burkulma yükünü tahmin etmek için yöntem önermişlerdir. Megharief ve ark. (1998), kesme-açıklık oranının nihai burkulma yükü üzerinde çok az etkisi olduğunu ve elastik burkulma analizinin kirişlerin burkulma yükü tahmini için uygun olduğunu bulmuşlardır. Zirakian ve Showkati (2006), elastoplastik ve elastik burkulma teorisine dayalı olarak distorsiyonel burkulmanın hesaplanması için bir formül önermektedirler. Sonuçların, deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içerisinde olduğunu göstermişlerdir. Gholizadeh ve ark. (2011), Çelik kirişlerin nihai ve burkulma yükünün tahmininde doğrusal olmayan

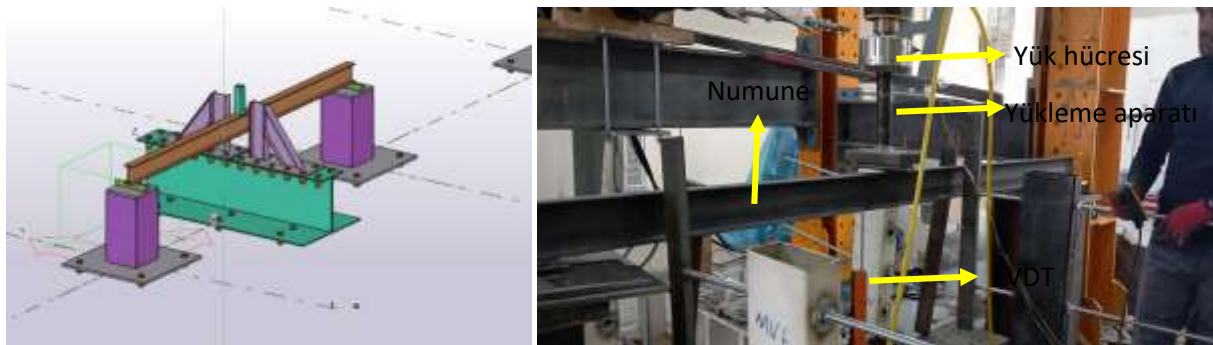
sonlu eleman yazılımlarını kullanarak doğruluğunu araştırmışlardır. Sonuçlara bakıldığında ANSYS analiz programı ile elde edilen değerlerin doğruluğunun yüksek olduğunu göstermiştir. Ellobody (2011), distorsiyonun çelik kirişlerin burkulma yükünü önemli ölçüde azaltabileceğini ve yüksek mukavemetli çelik kullanımının taşıma kapasitesini önemli ölçüde artırabileceğini bulmuştur. Soltani ve ark. (2012), ilk kusurları olan çelik kirişin doğrusal olmayan burkulma analizini gerçekleştirmek için FEA yazılımını kullanmışlardır. Sebastian ve ark. (2012), dört polimer bağlı çelik kiriş üzerinde mekanik deneyler yapmak ve farklı kalınlıktaki malzemelerin tüm yapının göçme modeli üzerindeki etkisini tartışmıştır. Showkati ve ark. (2012), yapısal rijitliği önemli ölçüde artırabilen ve yapısal kesme direncini büyük ölçüde artırabilen, çelik kiriş için elastik bir stabilizasyon cihazı önermektedir.

Bu çalışma kapsamında; çelik yapılarda kiriş olarak kullanılan standart profillerin özellikle hatalı olarak yerleştirilmesi sonucunda meydana gelebilecek olumsuz durumların incelemek amacıyla 5° , 10° , 15° , 20° ve 25° 'lik açılarla eksenden çarpıklık verilmiştir. Böylece oluşturulacak yapılarda imalat sırasında ve/veya montaj esnasında oluşacak işçilik hatalarının dikkate alınması hedeflenmektedir. Yanlış montaj veya imalat hatası sebebiyle ortaya çıkacak olumsuzluklar ve bu olumsuzlukların elemanın ve/veya yapının davranışına nasıl etki edeceği eğilme davranışı bağlamında belirlenmiştir. Böylece, elemanların taşıma kapasitelerindeki kayıplar dikkate alınabilecektir. Ayrıca sonuçların elde edilmesiyle benzeri imalat ve/veya montaj hatalarına bağlı ortaya çıkacak olumsuzluklar literatüre kazandırılarak bu tür kusur ve/veya hataların minimize edilmesi, daha kontrollü bir inşaa sürecinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

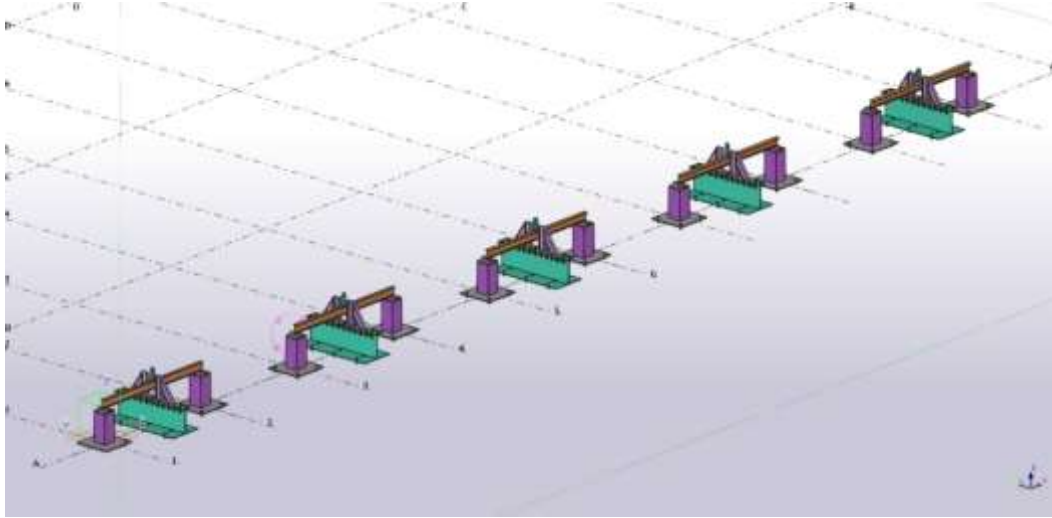
MATERYAL VE METOT

Materyal ve metot başlığı altında deney numuneleri, ölçüm yöntemi ve deney prosedürü açıklanmıştır. Deneysel çalışma kapsamında toplam altı adet deney numunesi hazırlanmıştır. Altı adet deney numunesinden ise bir adet numune referans olması açısından herhangi bir eksen kaçıklığı olmayacak şekilde üretilmiştir. Diğer numuneler ise imalattan oluşacak hataları temsil etmesi açısından kiriş ekseninden 5° , 10° , 15° , 20° ve 25° 'lik çarpıklıklar yapılarak üretilmiştir.

Deneysel çalışma kapsamında IPE 120 çelik profili kullanılmıştır. Çalışma kapsamında üretilen çelik kirişlere eğilme momenti deneyleri uygulanmıştır. Şekil 1' de eğilme momenti deney düzeneği görülmektedir. Şekil 2' de ise farklı açılarla yerleştirilen deney numuneleri sunulmuştur. Deney numunelerinin isimlendirmesi ise D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 şeklinde yapılmıştır. Çizelge 1' de numunelere ait adlandırma görülmektedir. Deneysel çalışmada kullanılan IPE 120 çeliğinin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için çekme deneyi uygulanmıştır. Kiriş numunelerinin üretildiği aynı malzemeden alınan örnek üzerinde çekme deneyi uygulanmıştır. Şekil 3' de deney numunelerinden alınan örnek parçalarına uygulanan çekme deneyi sonucu görülmektedir.



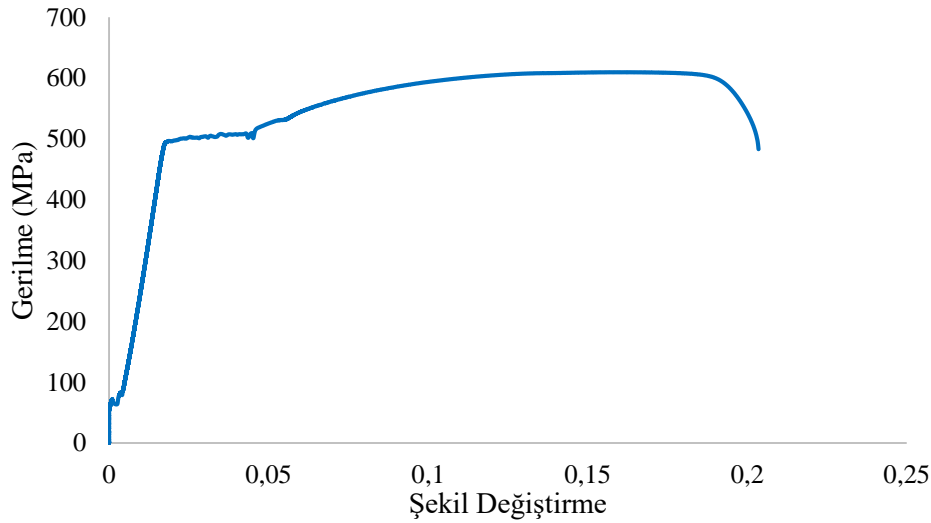
Şekil 1. Deney düzeneği



Şekil 2. Farklı açılarla yerleştirilen deney numuneleri

Çizelge 1. Deney numunelerinin adlandırılmaları

Deneyler	İsimlendirme
Referans numunesi	D1
%5 eksen kaçıklıklı numune	D2
%10 eksen kaçıklıklı numune	D3
%15 eksen kaçıklıklı numune	D4
%20 eksen kaçıklıklı numune	D5
%25 eksen kaçıklıklı numune	D6



Şekil 3. Deney numunelerinde kullanılan çeliğin çekme kuvvetleri altında gerilme-şekil değiştirme eğrisi

DeneySEL çalışma Erzurum Teknik Üniversitesi Yapı Laboratuvarlarında yürütülmüştür. Çalışma kapsamında eğilme momentinden kaynaklı sehimler ölçülebilmesi için LVDT cihazı kullanılmıştır. Çalışmada kapsamında kullanılan LVDT, 100 mm ölçüm kapasiteli, SDP-100C modelidir. Deformasyon cihazları uygun bir şekilde dirençlere bağlandıktan sonra elde edilen veriler bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Çalışma kapsamında eğilme momenti için orta nokta sehimi ölçülmüştür. Bu yüzden LVDT kiriş orta noktasına yerleştirilmiştir. DeneySEL çalışmada uygulanan yük verilerini kayıt altında almak için TEDS marka ve maksimum kapasitesi 250 kN olan yük hücresi kullanılmıştır. Yük hücreleri yardımıyla sadece basma yönünde yük okunabildiği gibi basma-çekme yönünde de yük okunabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan pompa Enerpac U10M tipindedir. 90 ton kapasiteye sahip olan pompanın üzerinde bulunan valf yardımıyla hızı ayarlanabilmektedir. Data Logger ve Dynamic

Strain Meter olarak da adlandırılan statik ve dinamik veri toplama cihazları sayesinde deney numunelerinde ölçülen değerler bu sistem sayesinde bilgisayar ortamında sayısallaştırılmıştır. Sıcaklık, gerilme, yük voltajı, direnç ve deformasyon gibi elde edilen sayısal değerler yardımıyla deney numunelerinin ilgili parametreleri hesaplanmıştır. Deneylerde ABD üretimi 120 kanallı, 13 portlu giriş kablolu ve ∓ 20 mV ile ∓ 10 mV aralığında Insturinet I 420 modeli veri toplama sistemi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

IPE 120 standard Profil kullanılarak, referans numunesi ve eksenden 5° , 10° , 15° , 20° ve 25° lik çarpıklıklar verilerek, eğilme kapasitesindeki değişimler incelenmiştir. Deformasyon ölçüm cihazları (LVDT-300 mm) kullanarak dikey deformasyonları ölçmek için yerleştirilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda yük-deplasman grafikleri elde edilerek karşılaştırmaları yapılmıştır. Şekil 4, 5 ve 6' da numunelere ait deney resimleri görülmektedir. Şekil 4' da referans numune ve %5 eksen kaçıklıklı deney numuneleri görülmektedir. Deney numunelerinin üç noktalı eğilme momenti uygulandığı deney şekillerinden görülmektedir. Şekil 5' de de kaçıklık oranları %10 ve %15 olan deney numuneleri görülmektedir. Benzer şekilde Şekil 6' da ise kaçıklık oranları %20 ve %25 olan deney numuneleri görülmektedir.



Şekil 4 a) Referans numunesi deney resimleri (D1) b) %5 eksen kaçıklıklı deney resimleri (D2)



Şekil 5 a) %10 eksen kaçıklıklı deney resimleri (D3) b) %15 eksen kaçıklıklı deney resimleri (D4)



a

b

Şekil 6 a) %20 eksen kaçıklıklı deney resimleri (D5) b) %25 eksen kaçıklıklı deney resimleri (D6)

Şekil 7’ de numunelerinin deneylerden sonraki fotoğrafları görülmektedir. Eğilme deneylerinden sonra en fazla deformasyon D1 numunesinde olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerdeki kaçıklık oranının artması deney sonrası deformasyon miktarının artmasına neden olmuştur. Kaçıklığın artması ile deney numunelerine etki eden yük miktarı da artmaktadır. Bununla birlikte eğilme momenti altındaki kirişlerde çekme ve basınç bölgeleri oluşmaktadır. Kirişin alt bölgesi ile üst bölgesi arasında farklı gerilmeler meydana gelmektedir. Kirişlerin alt yüzeylerindeki gerilme miktarı da kaçıklığın artması ile artmıştır. Bu olay da kirişin yük taşıma kapasitesini azaltmakla birlikte deformasyonu da arttırmıştır. Bu olaya ek olarak kiriş alt ve üst bölgeleri arasındaki gerilme farkları yerel burkulmalar üzerinde de etkili olmuştur.

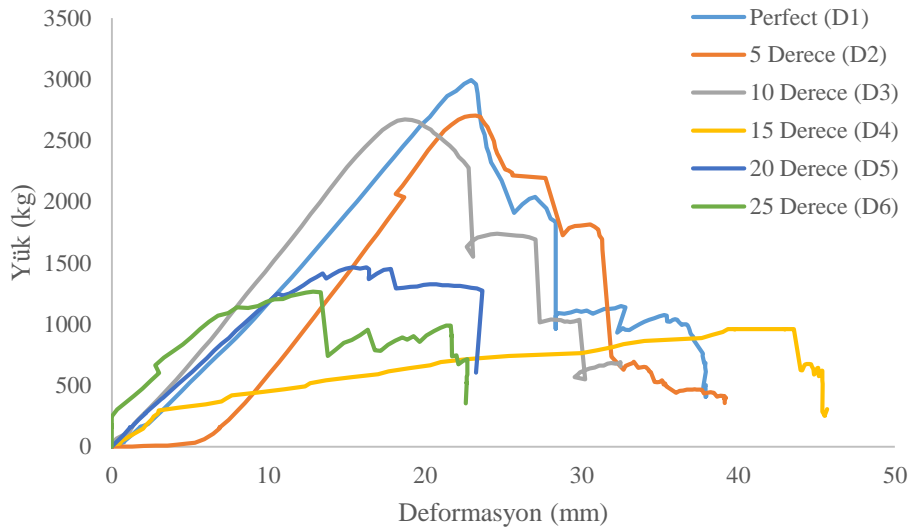


Şekil 7. Deney numunelerinin genel görünümü

Şekil 8’ de deney numunelerinin yük-deformasyon eğrileri görülmektedir. Tüm numunelerde maksimum yüke ulaşıldıktan sonra dayanım azalması ve buna ters olarak deformasyonlarda artış devam etmiştir. Referans numunesinde yaklaşık olarak 3000 kg yük değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte maksimum yük değerine karşılık 24 mm deformasyon değerine ulaşılmıştır. 5 derece kaçıklıklı numunede (D2) ise yaklaşık olarak 2700 kg yük ve bu değere karşılık 26 mm deformasyon değerlerine ulaşılmıştır. 10 derece kaçıklıklı D3 numunesinde ise D2 numunesine yakın maksimum yük değerine ulaşılmıştır. Buna karşılık D3 numunesinde D2 numunesine göre maksimum yük değerinde daha düşük deformasyon değerine ulaşılmıştır. Dolayısıyla kaçıklığın 5 derece artırılması maksimum yük değeri

üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına rağmen deformasyon değerini azaltmıştır. Kaçıklık değerinin 15 derece olduğu D4 numunesinde ise maksimum yük değeri D1, D2 ve D3 numunelerine göre önemli ölçüde azalmıştır. Buna karşı maksimum yük değerine karşılık gelen deformasyon kapasitesi ise artmıştır. Kaçıklık değerinin 20 derece ve 25 dereceye artırılması ise D3 numunesine göre deformasyon kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır. Kaçıklık değerinin 10 dereceye kadar artırılması referans numunesine göre maksimum yük değerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına rağmen, kaçıklık değerinin artırılması yük kapasitesinde önemli ölçüde azalmaya neden olmuştur.

Kirişin kaçıklığının artmasıyla birlikte, kirişe etki eden burkulma momenti de artar ve kiriş şekil değiştirir. Bu şekil değişiklikleri, malzeme içyapısında yer değiştirme ve deformasyonlara neden olur. Bu yer değiştirme ve deformasyonlar da kirişin hem yük taşıma hem de deformasyon kapasitesi üzerinde etkili olmaktadır. Kaçıklıktan dolayı deney numunelerinde yerel olarak gerilme yığılmaları da meydana gelmiştir. Bu gerilme yığılmaları numunelerin içyapısındaki zayıf noktalarda yoğunlaşmıştır. Bu da yük taşıma kapasitesinde azalmalara neden olmuştur. Deney numunelerinde kaçıklığın artması ile kirişin plastik deformasyonlara daha fazla maruz kalması mümkündür. Bu deformasyonlar, malzeme içyapısında kalıcı şekil değişikliklerine de neden olmuştur.



Şekil 8. Yük-deformasyon eğrisi

Çizelge 2' de deney sonuçları görülmektedir. Çizelge 2' den görüldüğü üzere maksimum yük değeri 2691,5 kg değeri ile D1 numunesinde elde edilmiştir. Bununla birlikte en düşük yük değeri ise 1260,9 kg değeri ile 25 Derece (D6) numunesinde elde edilmiştir. Çarpıklık derecesinin artması ile yük taşıma kapasitesinde azalış meydana gelmektedir. Hatta bu azalış %57 oranlarına kadar çıkmaktadır. Numunelerdeki çarpıklık ile maksimum yüke karşılık gelen deformasyon arasında da benzer bir ilişki görülmektedir. Çarpıklığın artması ile maksimum yükte kaydedilen deformasyon kapasitesi de azalmaktadır.

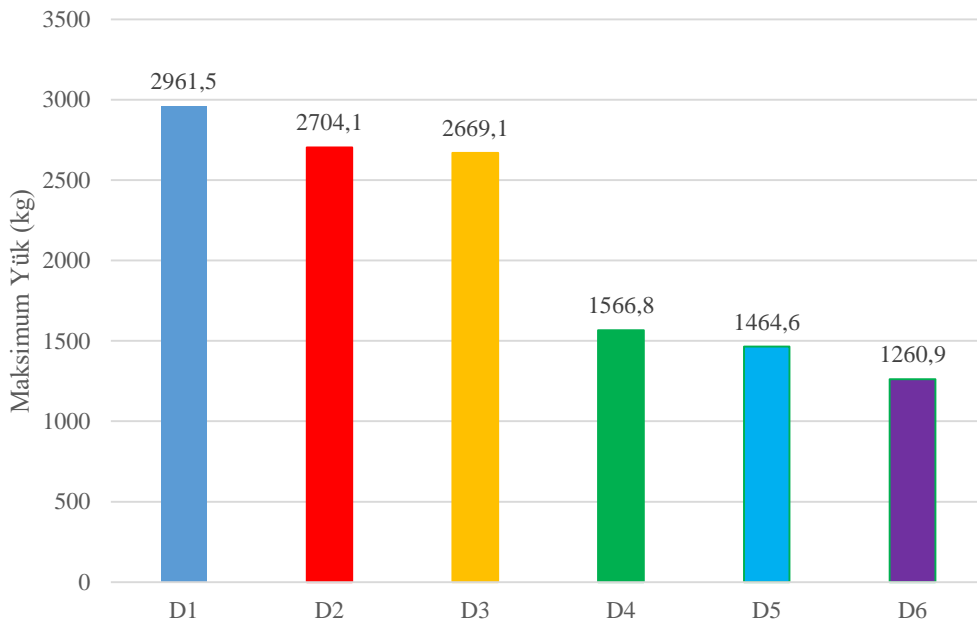
Çarpık eksenli olarak hazırlanan I kesitli çelik profillerde, profilin ana eksenine göre simetri eksenini yer değiştirmiş veya kaymıştır. Bundan dolayı, çarpıklığın artmasıyla birlikte profilin taşıyabileceği yük kapasitesi de azalmaktadır. Çarpık eksenli profillerde, yüksek eksenel yüklerin etkisiyle, profilin ana ekseninden uzaklaşan kısımlarında burkulma gerilmesi meydana gelmektedir. Bu gerilmelerin ise profilin taşıma kapasitesini azalttığı görülmektedir. Çarpık eksenli profillerde, profilin kesit merkezi yerine simetri eksenindeki kısımlarında kesme gerilmesi de meydana gelmektedir. Bu kesme gerilmeleri,

profilin taşıma kapasitesini daha da azaltmaktadır. Çarpık eksenli profillerde, profilin düzlemi boyunca burulmaya maruz kalan kısımlarında burulma gerilmeleri de profilin taşıma kapasitesini azaltır.

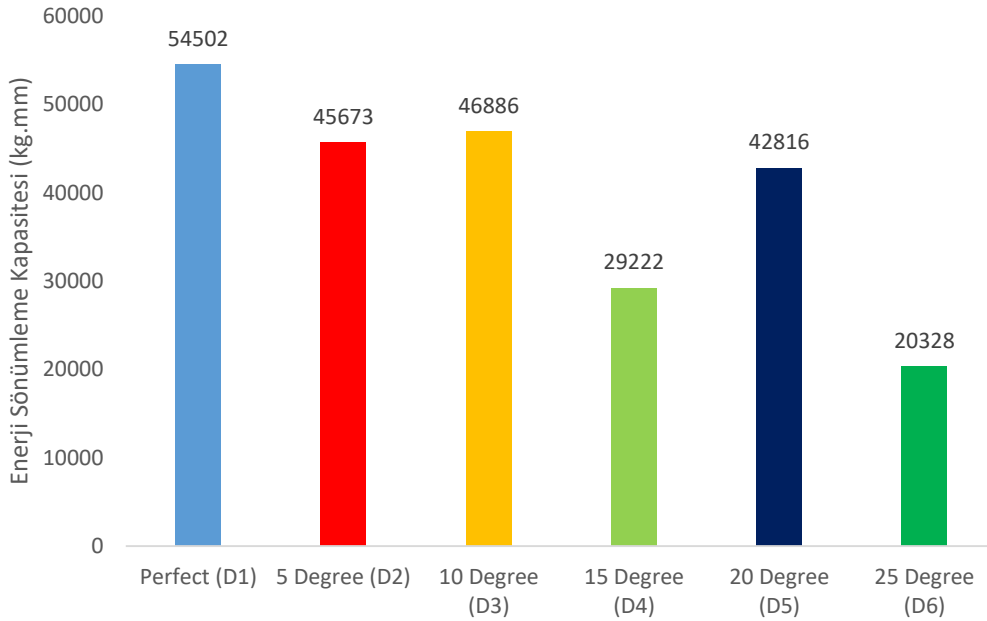
Çizelge 2. Deney sonuçları

Numune	Maksimum Yük (kg)	Maksimum Yüke Karşılık Gelen Deformasyon (mm)	Referans Numunesine göre Yükteki Azalış (%)	Enerji Sönümleme Kapasitesi (kg.mm)
Referans (D1)	2961.5	23.25	-	54502
5 Degree (D2)	2704.1	23.23	8.6	45673
10 Degree (D3)	2669.1	19.16	9.8	46886
15 Degree (D4)	1566.8	43.31	47.1	29222
20 Degree (D5)	1464.6	16.25	50.5	42816
25 Degree (D6)	1260.9	13.33	57.4	20328

Çizelge 2' den görüldüğü üzere 5 derece kaçıklığa sahip D2 numunesinin maksimum yük taşıma kapasitesi 10 derece kaçıklığa sahip D3 numunesinden daha fazla çıkmıştır. Bunun nedeni, daha dik bir açıda yerleştirilen I kirişin daha yüksek bir eğilme direncine sahip olmasıdır. Bu, kirişin çevresindeki yükleri daha iyi dağıtmasına ve daha az eğilme veya burkulma oluşmasına olanak tanımıştır. Ayrıca, daha dik bir açıda yerleştirilen D2 numunesi, daha yüksek bir moment kapasitesine ulaşmıştır ve bu da daha yüksek yükleri taşımasına olanak tanımıştır. Benzer durum diğer numunelerin yük taşıma kapasiteleri arasındaki farklar için de geçerlidir. Sapkas ve Kollar (2002) da I çelik profil kirişlerde kaçıklığın yük taşıma kapasitesi üzerindeki etkisini incelemiştir. Sapkas ve Kollar da I kirişlerde kaçıklık oranının artmasının yük taşıma kapasitesini azalttığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Mandal ve Calladine (2002) de çelik kirişlerde kaçıklığın artmasının yük taşıma kapasitesini azalttığını belirtmişlerdir. Salah (2023) I kirişlerde kaçıklığın yük taşıma limitini etkileyen önemli bir parametre olarak tanımlamıştır. Bunların birlikte kaçıklığın yük ve deformasyon kapasitesi üzerindeki etkisini inceleyen analitik bir çalışma yürütmüş olup bu çalışmada ulaşılan sonuçlara paralel olarak kaçıklığın artmasının yük taşıma kapasitesini azalttığını belirtmiştir. Belaid ve ark. (2023) de kaçıklık oranı yük taşıma kapasitesi arasındaki ilişkiyi sayısal olarak ele almışlardır. Çalışma neticesinde kaçıklığın artmasının yük ve deformasyon kapasitesini azalttığını belirtmişlerdir.



Şekil 9. Numunelerin maksimum yük taşıma kapasiteleri



Şekil 10. Numunelerin enerji sönümlenme kapasitesi

Şekil 9’ da numunelerin maksimum yük taşıma kapasitesi ve Şekil 10’ da numunelerin enerji sönümlenme kapasiteleri görülmektedir. Ayrıca numunelerin enerji sönümlenme kapasiteleri Çizelge 2’ de de görülmektedir. Numunelerin enerji sönümlenme kapasiteleri yük-deplasman eğrisinin altında kalan alandan hesaplanmıştır. Maksimum enerji sönümlenme kapasitesi D1 numunesinde elde edilmiştir. Minimum enerji sönümlenme kapasitesi ise D6 numunesinde elde edilmiştir.

SONUÇ

Tüm numunelerde maksimum yüke ulaşıldıktan sonra dayanım azalması ve buna ters olarak deformasyonlarda artış devam etmiştir. Referans numunesinde yaklaşık olarak 3000 kg yük değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte maksimum yük değerine karşılık 24 mm deformasyon değerine ulaşılmıştır. 5° kaçıklıklı numunede (D2) ise yaklaşık olarak 2700 kg yük ve bu değere karşılık 26 mm deformasyon değerlerine ulaşılmıştır. 10° kaçıklıklı D3 numunesinde ise D2 numunesine yakın maksimum yük değerine ulaşılmıştır. Buna karşılık D3 numunesinde D2 numunesine göre maksimum yük değerinde daha düşük deformasyon değerine ulaşılmıştır. Dolayısıyla kaçıklığın 5° arttırılması maksimum yük değeri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına rağmen deformasyon değerini azaltmıştır.

Kaçıklık değerinin 15° olduğu D4 numunesinde ise maksimum yük değeri D1, D2 ve D3 numunelerine göre önemli ölçüde azalmıştır. Buna karşı maksimum yük değerine karşılık gelen deformasyon kapasitesi ise artmıştır. Kaçıklık değerinin 20° ve 25° arttırılması ise D3 numunesine göre deformasyon kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır. Kaçıklık değerinin 10° kadar arttırılması referans numunesine göre maksimum yük değerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına rağmen, kaçıklık değerinin arttırılması yük kapasitesinde önemli ölçüde azalmaya neden olmuştur.

Sonuç olarak, eğilme momenti altındaki çelik I profil kirişlerde kaçıklığın artması, kirişin taşıma kapasitesini azaltmaktadır. Bu nedenle, kirişlerin taşıma kapasitesini arttırmak için, kaçıklık boyutu kontrol altında tutulmalı veya kirişin boyutu veya malzeme özellikleri gerekli ise değiştirilmelidir.

Çelik I profil kirişlerde kaçıklığın artması, malzeme iç yapısında gerilme seviyelerinde artış, şekil değişiklikleri, iç yapıda kusur ve plastik deformasyonlara neden olmuştur. Bu değişiklikler, kirişin taşıma kapasitesini azaltıp ve kirişin hasar görmesine yol açmıştır.

TEŞEKKÜR

Projemiz Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimince (BAP) FAB-2022-10449 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Deneylerin hazırlanmasında ve yapımında katkılarından dolayı Atateknokent firması Maali Çelik Ar-Ge Danışmanlık Müh. İnş. Taa. San. Tic. Ltd. Şti. ye teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Á. Sapkás, L.P. Kollár, (2002). Lateral-torsional buckling of composite beams. *International Journal of Solids and Structures*, 39(11), 2939-2963.
- A.A. Matloub, Y.S. Rizk, M.M. Fawzy, A.H. Yousef, (2023). Innovative steel I-girder under bending having hollow tubular flanges. *Ain Shams Engineering Journal*, 14(6), 102146.
- E. Ellobody, (2011). Interaction of buckling modes in castellated steel beams, *Journal of Constructional Steel Research.*, 67 (5), pp. 814-825. DOI: 10.1016/j.jcsr.2010.12.012
- H. Showkati, T.G. Ghazijahani, A. Noori, T. Zirakian, (2012). Experiments on elastically braced castellated beams, *Journal Of Constructional Steel Research*, 77, pp-163-172. DOI 10.1016/j.jcsr.2012.05.008
- J. Megharief, R. Redwood,(1998). Behavior of composite castellated beams, *Journal Of Constructional Steel Research*, 46 (1), pp. 199-200. DOI: 10.1016/S0143-974X(98)80019-9
- J.P. Boyer, (1964). Castellated beams - new developments, *AISC Engineering Journal*, 1, pp. 104-108.
- M.R. Soltani, A. Bouchair, M. Mimoune, (2012). Nonlinear FE analysis of the ultimate behavior of steel castellated beams, *Journal of Constructional Steel Research*, 70, pp- 101-104. DOI: 10.1016/j.jcsr.2011.10.016.
- P. Mandal, C.R. Calladine, (2002). Lateral-torsional buckling of beams and the Southwell plot. *International Journal of Mechanical Sciences*, 44(12), 2557-2571.
- P. Studer, A. Taras, (2023). Strain-hardening dependent cross-sectional slenderness limits for the plastic resistance of steel beams. *Journal of Constructional Steel Research*, 205, 107879.
- S. Gholizadeh, A. Pirmoz, R. Attarnejad, (2011). Assessment of load carrying capacity of castellated steel beams by neural networks, *Journal Of Constructional Steel Research.*, 67 (5), pp. 770-779. DOI:10.1016/j.jcsr.2011.01.001
- T. Belaid, A. Slimani, F. Ammari, D. Boukhalfa, R. Adman, (2023). Formulation of the critical lateral buckling moment of steel beams under asymmetric loadings. *Thin-Walled Structures*, 182, 110163.
- T. Okubo, D.A. Nethercot, (1985). Web-post strength in castellated steel beams, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, 79 (3), pp. 533-557. DOI: 10.1680/iicep.1985.837
- T. Zirakian, H. Showkati, (2006). Distortional buckling of castellated beams, *Journal Of Constructional Steel Research.*, 62 (9), pp. 863-871. DOI: 10.1016/j.jcsr.2006.01.004
- W.A. Salah, (2023). Lateral Torsional Buckling Capacity Assessment of Cellular Steel Beams. *Practice Periodical on Structural Design and Construction*, 28(1), 04022065.
- W. Zaarour, R. Redwood, (1996). Web buckling in thin webbed castellated beams, *Journal Of Structural Engineering*, 122 (8), pp. 860-866. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9445(1996)122:8(860)
- W.M. Sebastian, J. Ross, T. Keller, S. Luke, (2012). Load response due to local and global indeterminacies of FRP-deck bridges, *Composites Part B-Engineering*, 43 (4), pp. 1727-1738. DOI:10.1016/j.compositesb.2012.01.061
- X. Liu, Y. Wang, H. Ban, M. Liu, M. Veljkovic, F.S. Bijlaard, (2020). Flexural strength and rotation capacity of welded I-section steel beams with longitudinally profiled flanges, *J. Constr. Steel Res.* 173 (2020) 106255

Atf İçin: Aydın, M. M. ve Keleş, M. A. (2024). Trafikte Acil Durum Müdahale Araçlarının Geçiş Esnasındaki Karmaşa Problemleri İçin AUS Tabanlı Bir Çözüm Önerisi Geliştirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 294-311.

To Cite: Aydın, M. M. & Keleş, M. A. (2024). Developing An ITS Based Solution Proposal for Confusion Problems in Traffic During the Transition of Emergency Vehicles. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 294-311.

Trafikte Acil Durum Müdahale Araçlarının Geçiş Esnasındaki Karmaşa Problemleri İçin AUS Tabanlı Bir Çözüm Önerisi Geliştirilmesi

Metin Mutlu AYDIN^{1*}, Mustafa Alptekin KELEŞ²

Öne Çıkanlar:

- Akıllı ulaşım sistemi
- Karmaşa Problemi
- Trafik

Anahtar Kelimeler:

- Akıllı sistemler
- Akıllı ulaşım
- Acil durum müdahale
- Sanal şerit
- Fermuar yöntemi

ÖZET:

Artan nüfus ve araç sayısı şehir içi yollarda tıkanıklık ve karmaşaya neden olabilmektedir. Özellikle trafiğin kesişim bölgesi olan kavşak kesimlerinde bu sorun daha belirgin olmaktadır. Kavşaklarda yaşanan karmaşa acil durum müdahale araçlarının olay yerlerine hızlı erişimini olumsuz etkilemektedir. Bu araçların müdahalede gecikmesi nedeniyle kayıplar daha da artmaktadır. Çalışmada, dijital sistemler, sensörler ve lazer ışıklandırma yardımıyla kavşak yaklaşımlarında acil durum araçlarının kullanılabileceği bir sanal şerit oluşumunu sağlayan akıllı bir sistem kavramsal olarak tasarlanmıştır. Bu sistem yardımıyla lazer ışık kümesi ile belirlenen yol kesimi üzerinde bir sanal şerit oluşturularak araçların hızlı hareketlerine yönelik tüm adımlar tasarlanmış ve tasarım beş kişilik bir uzman ekip tarafından değerlendirilmiştir. İlk olarak SWOT analizi ile belirlenen faktörler uzman görüşü sayesinde ikili olarak karşılaştırılmış ve AHP metodu ile ağırlıklandırılmıştır. Uygulanan A'WOT tekniği sonuçlarından sistemin araçların hızlı hareketini sağlaması en güçlü yön, sürücülerin sanal şeridi kullanma olasılıkları en zayıf yön ve Türkiye'deki sürücülerin bu tür yenilikleri kabul etme eğiliminin düşük olması da sistemin önünde en önemli tehdit olarak belirlenmiştir. Son yıllarda acil müdahale gerektiren olayların sayısının ve sıklığının artması, sistemlerin uygulanmasında önemli fırsat oluşturduğunu net olarak göstermekte ve çalışmanın amacını desteklemektedir.

Developing An ITS Based Solution Proposal for Confusion Problems in Traffic During the Transition of Emergency Vehicles

Highlights:

- Intelligent transportation system
- Confusion problem
- Traffic

Keywords:

- Intelligent systems
- Intelligent transportation
- Emergency response
- Virtual lane
- Zip method

ABSTRACT:

Increasing population and number of vehicles can cause congestion and confusion on urban roads. This problem becomes more apparent especially at intersections. Confusion at the intersections negatively affects the rapid access of emergency vehicles to the scene. Due to the delay in the intersections of these vehicles, the losses increase even more. In the study, an intelligent system that provides the formation of a virtual lane that can be used by emergency vehicles in intersection approaches with the help of digital systems, sensors and laser lighting is conceptually designed. With the help of this system, a virtual lane was created on the road section determined by the laser light cluster, and all steps for the rapid movements of the vehicles were designed and the design was evaluated by a team of five experts. First, the factors determined by SWOT analysis were compared in pairs with expert opinion and weighted with the AHP method. From the results of the applied A'WOT technique, it was determined that the system's rapid movement of vehicles was the strongest aspect, the possibility of using the virtual lane by the drivers was the weakest aspect, and the low tendency of the drivers in Turkey to accept such innovations was determined as the most important threat to the system. The increase in the number and frequency of incidents requiring urgent intervention in recent years clearly shows that there are important opportunities in the implementation of the systems and supports the purpose of the study.

¹Metin Mutlu AYDIN ([Orcid ID: 0000-0001-9470-716X](https://orcid.org/0000-0001-9470-716X)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

²Mustafa Alptekin KELEŞ ([Orcid ID: 0000-0001-7461-5022](https://orcid.org/0000-0001-7461-5022)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Metin Mutlu AYDIN, e-mail: metinmutluaydin@gmail.com

GİRİŞ

Araç trafiği artan nüfusla birlikte dünya genelinde ciddi bir artış göstermektedir. Bu artış araçların sürekli kesişim noktası olan kavşaklarda trafik karmaşalarına ve kazalara yol açabilmektedir (Çoruh ve ark., 2020; Aydın ve ark., 2022; Yaman ve ark., 2022). Günümüzde, etkin olarak kullanılan kavşak sinyalizasyon sistemlerinin birçoğunda sabit süreli faz planı bulunmaktadır. Ne yazık ki mevcut sinyalizasyon sistemleri, mevcut çalışma altyapısı gereği kavşaklarda acil durum araçlarını hesaba katan bir özelliğe ya da yapıya çoğunlukla sahip değildir. Bu nedenle ambulanslar, itfaiye araçları, polis araçları vb. acil durum araçları kavşaklarda ya da kavşak yaklaşımlarında mevcut olan trafik tıkanıklığına maruz kalarak; gitmeleri gereken doğrultuda hareketlerine devam etmekte zorluklar yaşamaktadır. Bu olumsuz durum acil durum araçlarının varış noktalarına ulaşmasında gecikmelere ve bu olumsuz durumun bir sonucu olarak daha fazla mal ve can kayıplarına yol açabilmektedir (Nellore ve Hancke, 2016).

Dünya genelinde olduğu gibi Türkiye’de de araç sayısı ve trafik tıkanıklığı günden güne çok hızlı şekilde artmaktadır. Örneğin, Türkiye’de 2010 yılında trafiğe kayıtlı araç sayısı 15 milyon 95 bin 603 iken, bu sayı 2022 yılında 26 milyon 482 bin 847’ye (%75 Artış) ulaşmıştır (TÜİK, 2023). 2010 yılında 116 bin 804 ölümlü yaralanmalı kaza meydana gelirken, 2022 yılında 197 bin 261 ölümlü yaralanmalı kaza meydana gelmiştir. Türkiye’de 2022 yılında meydana gelen 197 bin 261 adet ölümlü yaralanmalı trafik kazası sonucunda 2 bin 282 kişi kaza yerinde, 2 bin 947 kişi ise yaralanıp sağlık kuruluşlarına sevk edildikten sonra kazanın sebep ve tesiriyle 30 gün içinde hayatını kaybetmiştir. Yıl içerisinde meydana gelen tüm ölümlü yaralanmalı trafik kazalarının %53,4’sinin yerleşim yeri içinde yani trafik problemlerinin olabileceği noktalarda meydana geldiği görülmüştür (TÜİK, 2023). Türkiye’de son yıllarda meydana gelen trafik kazalarına ait istatistikler yıl bazlı olarak Çizelge 1’de verilmektedir.

Çizelge 1. Türkiye’de Son Oniki Yıla Ait Trafik Kaza İstatistikleri (TÜİK, 2023)

Yıl	Trafiğe Kayıtlı Araç sayısı	Toplam Kaza sayısı	Ölümlü Yaralanmalı Kaza sayısı	Maddi Hasarlı Kaza sayısı	Ölü sayısı			Yaralı sayısı
					Toplam	Kaza yerinde	Kaza sonrası	
2010	15.095.603	1.106.201	116.804	989.397	4.045	4.045	—	211.496
2011	16.089.528	1.228.928	131.845	1.097.083	3.835	3.835	—	238.074
2012	17.033.413	1.296.634	153.552	1.143.082	3.750	3.750	—	268.079
2013	17.939.447	1.207.354	161.306	1.046.048	3.685	3.685	—	274.829
2014	18.828.721	1.199.010	168.512	1.030.498	3.524	3.524	—	285.059
2015	19.994.472	1.313.359	183.011	1.130.348	7.530	3.831	3.699	304.421
2016	21.090.424	1.182.491	185.128	997.363	7.300	3.493	3.807	303.812
2017	22.218.945	1.202.716	182.669	1.020.047	7.427	3.534	3.893	300.383
2018	22.865.921	1.229.364	186.532	1.042.832	6.675	3.368	3.307	307.071
2019	23.156.975	1.168.144	174.896	993.248	5.473	2.524	2.949	283.234
2020	24.144.857	983.808	150.275	833.533	4.866	2.197	2.669	226.266
2021	25.249.119	1.186.353	187.963	998.390	5.362	2.421	2.941	274.615
2022	26.482.847	1.232.957	197.261	1.035.696	5.229	2.282	2.947	288.696

2022 yılı kaza istatistiklerine göre, Türkiye karayolu ağında meydana gelen 197 bin 261 ölümlü yaralanmalı kazanın %66,9’unun gündüz, %30,6’nün gece ve %2,5’inin ise alacakaranlıkta olduğu belirlenmiştir. Bu istatistik, özellikle Türkiye gibi şehirlerde yaşayan nüfusun fazla olduğu ülkelerde, acil durum araçlarının olay ya da kaza yerine acil müdahalesinin daha çok gündüz vakti gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu durum acil durum ve afet araçlarının trafiğin en yoğun olduğu saatler olan gündüz saatlerinde daha fazla hizmet sağlamak zorunda olduğunu göstermekte ve erişim süresini olumsuz etkileyebilmektedir. Çünkü, bu tür ülkelerde nüfusun büyük bir çoğunluğunun yaşadığı yer

olan şehirlerde meydana gelebilecek afet, sel, deprem, trafik kazası, yangın vb. acil müdahale gerektiren durumlarda, olay yerine hızlı erişim oldukça büyük bir öneme sahiptir (Çoruh ve ark., 2022). Şehirlerde yaşayan nüfusun ve çarpık ya da dikey şehirleşmenin fazla olduğu Türkiye gibi ülkelerde sıklıkla görülen trafik karmaşası/sıkışıklığı problemleri acil durum araçlarının olay yerine erken müdahalesi önünde en büyük engellerden birisidir. Nitekim 2023 yılı şubat ayında yaşanan Hatay ve Maraş depremleri ile acil durum araçlarının olay yerlerine hızlı erişiminin önemi çok net şekilde görülmüştür. Özellikle, deprem olan ve depremden olumsuz etkilenen şehirlere gelen birçok yardım aracının şehirlerarası ve şehiriçi yollarda yoğunluk oluşturması ve çok acil ihtiyaç olan iş makineleri ve tıbbi ekipmanların trafik nedeniyle geçiş yapamaması bu sorunu daha net olarak ortaya koymuş ve bu alanda çözüm öneren çalışmalar yapılması gerekliliğini net olarak ortaya koymuştur. Bu çalışma kapsamında, şehirleşmenin ve şehirlerde dikey büyümenin fazla olduğu ve bu nedenle Türkiye’de trafik sıkışıklığı kaynaklı acil durum araçlarının erişimi konusunda yaşanan problemler ortaya konularak, bu sorunun çözümüne yönelik bir yeni bir Akıllı Ulaşım Sistemleri (AUS) uygulaması tüm hususları ile birlikte yapısal olarak önerilmiştir. Çalışma içerisinde acil durum müdahale araçlarının karşılaştığı mevcut sorunlar özetlenerek; problemin çözümüne yönelik yeni bir sistem tam olarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda trafikte acil durum müdahale araçlarının kesişim ya da muhtemel tıkanıklık noktalarından hızlı geçişini sağlayacak AUS tabanlı yeni uygulamanın çalışma prensibi tüm detayları ile birlikte paylaşılmıştır. Böylece, önerilen bu tür dijital bir uygulama geliştirilmesine yönelik bir altyapı hazırlığı yapılmaya çalışılmıştır.

Literatür Taraması

İtfaiye, ambulans, polis araçları gibi acil durum müdahale ya da toplum güvenliğine ilişkin araçların olay yerlerine hızlı ulaşımı hayati bir öneme sahiptir. Bu araçların olay yerlerine ulaşım süresinin kısalması çok sayıda can ve mal kaybının önlenmesi ya da büyüklüğünün azaltılması açısından kilit bir rol içermektedir. Bu kapsamda mevcut birçok çalışma herhangi bir olumsuz durum nedeniyle meydana gelen yaralanmalara karşı acil durum araçlarının müdahalede geç kalmasının sonuçlarının ağır olduğuna dikkat çekmiş ve her bir dakikanın bile hayat kurtarmada çok önemli olduğunu belirlemiştir (Su ve ark., 2023; Rosayyan ve ark., 2023; Yıldırım ve Soylu, 2023). Örneğin bu duruma örnek bir çalışmada, Berdowski ve ark. (2010) olay yerine erişimin bir dakika kısalmasının olay sonucu oluşacak kaybı ortalama %7-10 arasında azaltabildiğine dikkat çekmiştir. Acil durum müdahale araçlarının müdahale süresinin önemi nedeniyle mevcut birçok çalışma bu sürenin azaltılmasını etkin şekilde araştırmaktadır. Bu kapsamda en çok yapılan araştırmalar arasında rota optimizasyonu, sinyal süresinin acil durum araçlarına adaptif hale getirilmesi, acil durum araçları için ayrı şeritler oluşturulması, kontrol merkezinden acil durum araçlarının hızlı erişimine olanak sağlaması yer almaktadır (Lu ve Wang, 2019; Humagain ve ark., 2020).

Rota optimizasyonu kapsamında bu araçların en hızlı şekilde olay yerlerine ulaşabileceği zaman bazlı kısa rotalar oluşturulmaktadır. Bu kapsamda yol ağı üzerine kavşaklar düğüm noktaları olarak işlenmekte ve ona göre zaman bazlı en hızlı güzergahlar belirlenmektedir (Humagain ve ark., 2020). Zaten ülkelerdeki mevzuat gereği acil durum araçlarının olay yerine erişimi için sirenleri açıldığında diğer araçlar onlara yer vermek zorunda olduğundan; müdahale araçları olabildiğince hızlı gitme eğilimi içerisinde olmaktadır. Müdahale araçlarının sürücülerinin gidecekleri olay yerini bilmemesi durumunda rota optimizasyonu bu araçlara oldukça yardımcı olabilmektedir (De Lorenzo ve Eilers, 1991). Acil durum araçlarının bu hızlı hareketi esnasında özellikle kavşak noktalarında ve yaya geçitlerinde ne yazık ki güvenlik problemleri görülebilmektedir (Grant, 2017). Ayrıca, sabit süreli ve acil yardım araçlarına entegre olmayan sinyalizasyon kavşaklarda bu durum daha da karmaşık bir hal

alabilmektedir. Araçların acil durum araçlarının hareketini kısıtlaması nedeniyle önemli gecikmeler söz konusu olabilmektedir (Qin ve Khan, 2012; Huang ve ark., 2015). Yapılan pek çok diğer araştırmadan acil durum araçlarının olay yerine erişimi sırasında rota optimizasyonu ve sinyalizasyonun kavşak kolundaki araçları acil durum araçlarının önündeki araçları boşaltmaması en önemli problemler olarak tanımlanabilmektedir (Humagain ve ark., 2020). Özellikle trafik hacminin sürekli değişken ve bu değişkenliğin tam olarak modellenemediği durumlarda, rota optimizasyonu yapmak oldukça güç bir hal alabilmektedir. Bu durumda stokastik bir modelleme kullanılarak dinamik bir rotalama yapılması, sorunun çözümüne önemli katkılar sağlayabilmektedir (Coogan ve Arcak, 2015). En kısa rotalama kapsamında ise literatürde mevcut olan birçok model ve algoritma kullanılmaktadır (Kwon ve ark., 2003; Jotshi ve ark., 2009; Nordin ve ark., 2012; Musolino ve ark., 2013; Mu ve ark., 2018; Bıyık ve Aydın, 2023). Burada ana amaç farklı model ve algoritmalar geliştirerek ya da mevcut olanları kullanarak acil durum müdahale araçlarına en hızlı güzergahı önermek ve onların olay yerine hızlı erişimi sağlamak olarak belirlenmiştir.

Güzergâh optimizasyonunun yanı sıra acil durum araçlarının kavşaklardan hızlı şekilde hareket edebilmesi için trafik sinyal önceliklendirilmesi uygulamaları da yapılmaktadır. Bu önceliklendirme aktif ve pasif olarak iki gruba ayrılmaktadır. Trafik sinyal önceliklendirme yaygın olarak yayalar, hafif raylı sistem araçları, otobüsler ve acil durum müdahale araçları için kabul görmektedir. Bu önceliklendirmede kızıl ötesi sensörler, coğrafi konumlandırma sistemler ve akustik sensörler vb. sensör sistemleri kullanılmaktadır (Nelson ve Bullock, 2000). Bu aktif sistemde, trafik kontrolörü öncelikli araçlara yol verecek şekilde trafik sinyal planını düzenlemektedir. Literatürde araştırmacıların bu kapsamda acil durum araçlarının önceliklendirilmesine yönelik modelleme ve simülasyon çalışmaları da oldukça yaygındır (Huang ve ark., 2015; Zhao ve ark., 2018; Qi ve ark., 2016). Trafikte acil durum müdahale araçlarının özellikle akıllı şehirlerde trafik yönetimi üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır (Rosayyan ve ark., 2023). Bu kapsamda trafik yönetim sistemleri trafik sinyal kontrolleri, kırmızı ışık ihlal tespit sistemi, araç tespit sensörleri, hız ihlal tespit sistemleri vb. birçok farklı bileşenden oluşmaktadır. Bu sistemler sayesinde acil durum müdahale araçlarının hareketleri sürekli olarak izlenerek; gerektiğinde ise sistem(ler) ya da kontrolör tarafından müdahale edilerek hızlı hareket etmeleri sağlanabilmektedir. Literatürde acil durum müdahale araçlarının olay yerine hızlı hareket etmesini sağlamanın yanı sıra bu araçların şehir özelinde en uygun yere konumlandırılmasına yönelik çalışmalar da yürütülmektedir (Karpova ve ark., 2023). Bu kapsamda ilk olarak statik modeller geliştirilmiş olsa da bu modeller daha sonra dinamik modellere dönüştürülmüştür (Rajagopalan ve ark., 2008; Schmid ve Doerner, 2010; Andrade ve Cunha, 2015). Geliştirilen bu modeller sayesinde acil durum müdahale araçlarının şehir içinde olay yerlerine en hızlı şekilde müdahale etmesi için en uygun konumlandırma yolunda gidilmektedir. Dinamik modellerle son yıllarda metasezgisel algoritmaların kullanımının yaygınlaşması ile birlikte daha doğru konumlandırmalar yapan çalışmalar gerçekleştirilmiş ve gerçek zamanlı yeni modeller geliştirilmiştir (Fogue ve ark., 2013). Bir başka çalışmada ise Koçhan ve ark. (2023) karayolu tünellerinde sürücülerin tünel güvenliği algısını araştırmıştır. Çalışmada sürücülerin tünel güvenliği noktasındaki beklentileri incelenmiş ve herhangi bir kaza durumunda neler olabileceği noktasındaki düşünceleri araştırılmıştır. Yine çalışmada tünel içerisinde bir kaza olması durumunda ilk yardım araçlarının nasıl müdahale etmesi gerektiği hususunda da sürücülerin görüş ve beklentileri irdelenmiştir.

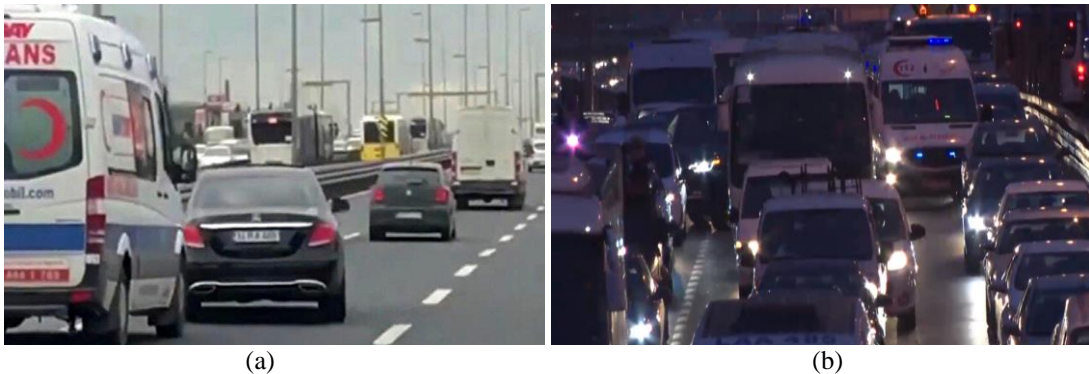
Mevcut literatür incelendiğinde, acil durum müdahale araçlarının olay yerlerine hızlı erişimini sağlayabilmek amacıyla birçok bilimsel çalışma yürütüldüğü görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları teknolojik altyapı ile soruna çözüm bulmaya çalışırken, belirli bir kısmı da yeni algoritmalar ve

modeller geliştirerek teorik olarak katkı sağlamayı amaçlamaktadır. Günümüzde acil durum müdahale ya da öncelikli araçların kavşak noktalarından hızlı geçişini sağlamak amacıyla teknolojik imkanlardan faydalanılmaktadır. Her ne kadar bu imkanlar kullanılsa da özellikle kavşak geometri tasarımının hatalı ve trafik akımının yüksek olduğu yol kesimlerinde gecikme sorunları ile karşılaşılabilir. Sürücülerin acil durum araçlarının gelişi esnasında onlara nasıl yol vermesi gerektiği konusunda bilgisiz, ilgisiz ya da hoşgörüsüz olması gibi durumlarda tam bir kaos ile karşılaşılabilir. Bu durumda acil durum müdahale araçlarına yolu açacak ve onlara yol gösterecek dış bir etkene ihtiyaç duyulabilir. Bu çalışma kapsamında tasarımı verilen sistemle, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak gerçekte bazı trafik uygulamalarında kullanılan lazer ışık kümesi ile sürücülere fermuar şeklinde yolu nasıl açacakları gösterilebilir. Tasarımı önerilen bu sistem kavşak sinyal planlama altyapısı ile çalışarak; hem kavşak koluna yeşil ışık yakacak hem de araçların sağa sola hareket etmesine rehberlik edecek yeni bir şerit oluşturarak acil durum araçlarının hızlı hareket etmesini sağlayacaktır. Böylece bu çalışma Türkiye vb. ülkelerde gözlemlenen sorunun çözümüne yönelik yetkililere sistemin uygulanması konusunda yol göstererek önemli bir boşluğu doldurabilir.

MATERYAL VE METOT

Problemin Tanımlanması

Trafik kazaları başta olmak üzere, bütün acil (kaza, yangın, sel, deprem vb.) müdahale gerektiren durumlarda, müdahalenin en kısa zamanda yapılması önem arz etmektedir. 2023 yılında Türkiye'nin güneydoğu illerinde yaşanan depremler ne yazık ki bu gerekliliği daha net olarak ortaya koymaktadır. Bu tür acil durumlarda saniyelerin bile hayati bir önem taşıdığı ön plana çıkmaktadır. Her ne kadar Türkiye genelinde şehirlerde farklı konumlara acil durumlar için ilk yardım araçları konuşlandırılmış olsa da ne yazık ki plansız inşa edilen birçok şehiriçi yollarda meydana gelen trafik sıkışıklığı olumsuz durumlara neden olabilmektedir. Trafik sıkışıklığının yanı sıra, trafikteki araçların acil durum araçlarının geçişi esnasında yol verme disiplinine ya da bilgisine yeterince sahip olmaması ve en kötüsü farklı nedenlerle kasıtlı olarak yer vermemesi Türkiye'de sıklıkla gözlenebilmektedir (Şekil 1). Yaşanan bu olumsuz durum, Türkiye'de trafikteki sürücülerin bazılarının acil durum müdahale araçlarına yol verme hususunda yeterli eğitime sahip olmadığını ya da bu duruma gereken hassasiyeti göstermediğini net şekilde ortaya koymaktadır (URL-1). Özellikle bazı sürücülerin ambulansa yol vermediği durumlarla da karşılaşılabilir. (Şekil 1b). Tüm bu olumsuz ve sürücü kaynaklı nedenlerle acil durum müdahale araçları, trafikte sık sık farklı nedenlerden kaynaklanan birçok sorun yaşayabilmektedir.



Şekil 1. (a) Bazı Sürücülerden veya (b) Trafik Yoğunluğu Kaynaklı Acil Durum Aracı Gecikmeleri (URL-1,2)

Türkiye'de, 2023 şubat ayında yaşanan ve 10 ili kapsayan büyük ölçekli depremler nedeniyle de acil durum araçlarının bölgeye hızlı sevkıyatı ve afet bölgelerinde de acil durum araçlarının güvenli ve

hızlı ilerleyişlerinde ne yazık ki önemli sorunlar ile karşılaşmıştır. Özellikle Türkiye'nin birçok ilinden toplanan yardımların bölgelerine sevkiyatı ile birlikte binlerce aracın bölgeye giriş yapmak istemesi sonucu çok acil ihtiyaç olan, iş makineleri, tıbbi araçlar, afet yardım araçları vb. birçok öncelikle ihtiyaç duyan araç trafik tıkanıklığı sonucu ilgili bölgelere hızlı ulaşmada problemlerle karşılaşmıştır. Bu nedenle bu tür deprem ve afet riskinin yüksek olduğu şehirler için şehiriçi ve şehirlerarası yollarda acil durumda trafiğin hızlı şekilde hareket etmesini sağlayacak planlamaların yapılarak; yeni akıllı sistemlerin geliştirilmesi ve kullanılması ön plana çıkmıştır.



Şekil 2. Maraş ve Hatay Depremleri Sonrası Deprem Bölgelerine Erişim Sağlaması Gereken Araçlarının Aşırı Trafik Nedeniyle Yaşadıkları Gecikmelere Ait Örnek Görseller (URL-3,4)

Dünya genelindeki mevcut uygulamalar incelendiğinde, acil durum müdahale araçlarının yoğun trafikte ilerleyememe sorununa yönelik en etkili çözüm olarak fermuar sistemini kullanıldığı görülmektedir (Ölmez ve Geçen, 2018). Tüm Dünya'da ve başta gelişmiş ülkelerde, trafiğin yoğun olduğu bölgelerde acil durum araçlarının geçişi için herhangi bir ek şerit ya da cep bulunmaması durumunda, fermuar sistemi ile acil araç geçişleri için sürücülerin iş birliğine dayalı güvenli bir şerit oluşturulabilmektedir. Fermuar sistemi, karayolunda geri istikametten gelen acil durum müdahale araçlarına yol vermek için; sol şeritte ilerleyen araçların sola, sağ şeritte ilerleyen araçların sağa olabildiğince yanaşarak ortada güvenli geçiş için gerekli boşluğun oluşturulduğu sistem olarak tanımlanmaktadır (Ölmez ve Geçen, 2018). Gerektiği durumlarda bu sistemin uygulandığı yol kesimlerinde ambulans, itfaiye vb. acil durum müdahale araçları yoğun trafiğe takılmadan kolaylıkla ilerleyebilmektedir. Bu sistem, özellikle gelişmiş ülkelerde aktif olarak kullanılmakta ve sürücülerin iş birliği ile herhangi bir sorun ile karşılaşmadan aktif şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu sistemin ülkemizde bilinçli ve anlayışlı sürücü grubunun bir araya geldiğinde uygulandığı görülebilmektedir (Coşkun, 2018; Pala, 2017). Bu nedenle, ülkedeki tüm sürücülerin acil durum müdahale araçlarına yol verme hususunda bilinçlendirilerek, fermuar sisteminin günlük hayatta bir an önce yaygın hale gelmesinin sağlanması oldukça önemlidir. Çünkü bu sistemin uygulanmadığı durumlarda ya acil durum araçları ilerleyişlerine devam edemeyerek gecikmeler yaşanmakta ya da trafikte bir acil durum müdahale aracıyla karşılaşan sürücüler eğitimsizlikten dolayı telaşlanıp paniğe kapılarak daha karmaşık bir durum oluşturabilmektedir (URL 5-6). Mevcut durumda ehliyet sahibi olan ve trafikte aktif olarak araç kullanan sürücülere bu kültürü kazandırmak ne yazık ki kolay bir durum değildir. Bunun için çeşitli kamu spotu, afiş, reklam, duyuru vb. bilgi verici ve yönlendirici eğitim girişimleri yapılsa da bunun başarılı olamayacağı daha önceki birçok girişimden görülmüştür (Aydın ve ark., 2022). Yapılan birçok araştırma Dünya genelinde kurallara uyma konusunda isteksiz olan sürücü grubuna ya cezai yaptırım ya da istenilen davranışı yapmaya zorlayıcı ve onlara bu konuda yol gösterici uygulamaların yapılmasının etkili olduğu sonucunu göstermiştir. Türkiye'de bu duruma ait örnek uygulamalar arasında maket polis, maket polis arabası ve sürücülerini cezai yaptırım yoluyla kurallara uyma konusunda mecbur bırakan akıllı ulaşım sistemleri örnek olarak gösterilebilmektedir.

Çalışmalar mevcut maket polis ve polis arabası gibi sahte uyarıcılar karşısında uyarıcıların olduğu yol kesimlerinde kurallara riayet etme eğiliminde oldukları görülmüştür (Aydın ve Köfteci, 2020). Dünya’da ve Türkiye’deki sürücülerin neredeyse tamamının cezai yaptırım uygulama özelliği bulunan akıllı ulaşım sistemlerinin olduğu yol kesimlerinde kurallara uyma davranışı içerisinde oldukları da yapılan araştırma sonuçlarından görülmektedir (Yaman ve ark., 2022). Yine mevcut örnekler, cezai yaptırım özelliği olmayan ama trafikte araç hareketliliğini düzenleyerek akıcı ve güvenli bir trafiğe neden olan akıllı ulaşım sistemlerinin de sürücülerin benimsediği ve kurallara uyma davranışı içinde olduklarını göstermiştir (Aydın ve ark., 2017). Bu nedenle trafik planıcıları ve yetkililerin tüm bu hususları düşünerek çözüm önerileri geliştirmesi başarıya ulaşmaları açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışma kapsamında sürücülerin fermuar sistemini benimseyerek öğrenmelerine katkıda bulunacak ve özellikle trafiğin sıkışık olduğu yol kesimlerinde acil durum araçlarının geçişi için yeni bir güvenli yol kesimi oluşturacak bir akıllı ulaşım sistemi uygulaması önerilmiştir. Önerilen bu uygulama, içerisindeki dijital sistemler ile trafikteki acil durum müdahale araçlarının işlek caddelerde oluşan trafik sıkışıklığına takılmadan emniyetli ve hızlı bir şekilde yoluna devam etmesini sağlayacak yeni bir akıllı ulaşım sistemi örneği olacaktır. Çalışma içerisinde tasarım ve işletme prensipleri detaylı olarak belirtilen ve sürücülere yardımcı ve yol gösterici bir özelliğe sahip olacak bu sistemin sürücüler tarafından kısa süre içerisinde benimseneceği düşünülmektedir.

Sistem altyapısının geliştirilmesi

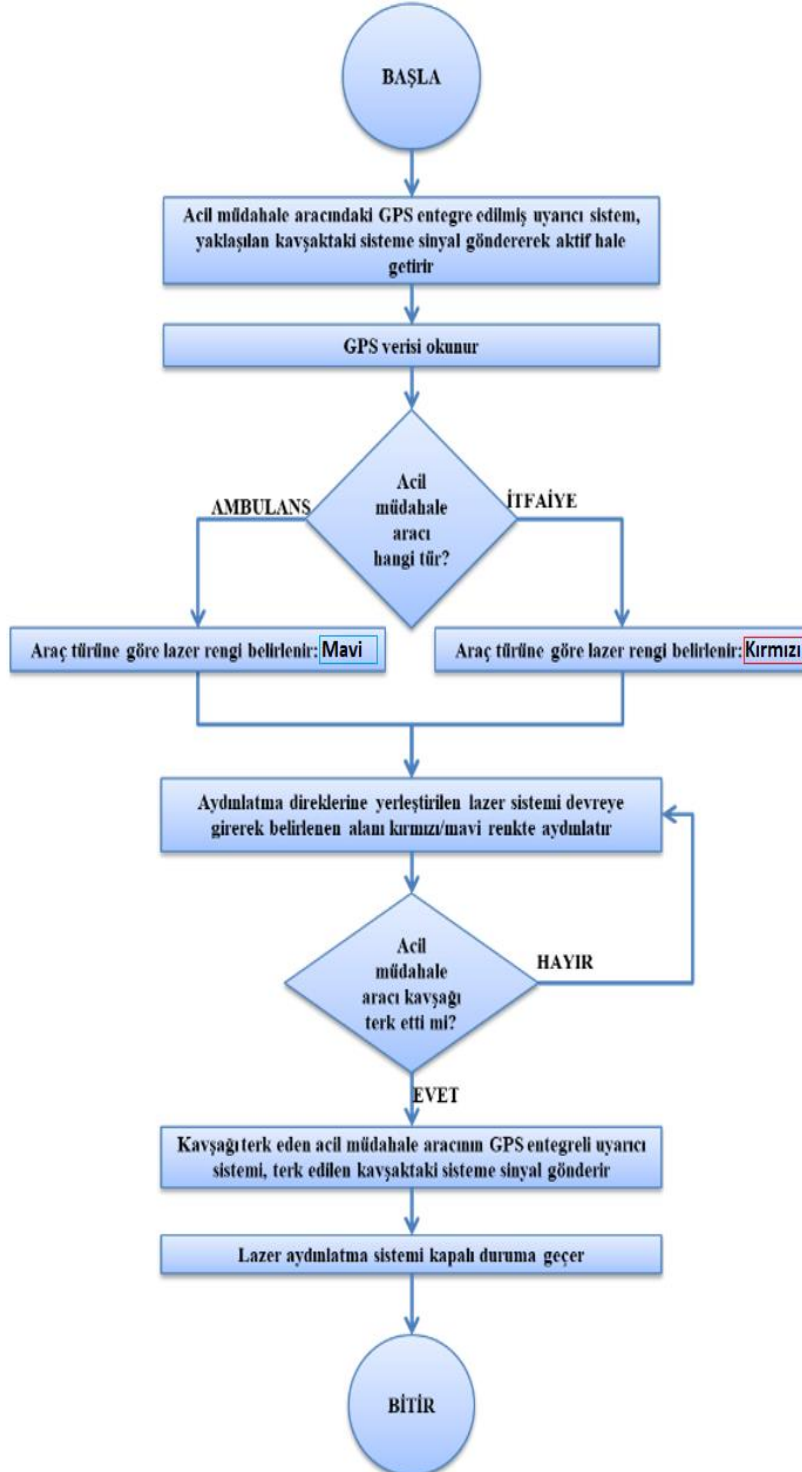
Dünya’da ve Türkiye’deki birçok şehiriçi yolda, acil durum araçlarının güvenli ve hızlı geçişi için gerekli olan banket şeridi bulunmaktadır. Bu nedenle, bu tür araçların olay yerine intikalinde sürücülerin iş birliği ile yol üzerinde oluşturacağı ara açıklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Yol üzerinde bu ara açıklıkların oluşturulması aşamasında en etkin olarak kullanılabilir sistem fermuar sistemidir. Bu çalışma kapsamında acil durum müdahale araçlarının geçişi esnasında sorunların yaşandığı kavşak yaklaşımlarında kullanılacak ve sürücülere bir fermuar oluşturma konusunda yardımcı olacak bir AUS uygulamasının sistematik altyapısı geliştirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada önerilen bu yeni uygulama ile acil durum müdahale aracı bir kavşağa yaklaşırken, cadde üzerinde seyir halinde olan araç sürücülerini lazer sistemler ile oluşturulacak ortaaçıklığı (sanal şeridi) terk edecek ve böylece acil durum araçlarının hızlı hareket etmesinin önü açılacaktır. Bu önerilen lazer uyarıcı sistem tabanlı uygulama yardımıyla acil durum müdahale araçları yoğun trafikte zorlanmadan ve güvenli şekilde yoluna devam edebilecektir. Uygulamanın altyapısında barındırdığı lazer sisteminin oluşturacağı sanal şerit sayesinde fermuar tekniği sürücüler tarafından kolaylıkla öğrenilip benimsenebilecektir. Böylece acil durum müdahale araçlarının günlük hayatta sürekli karşılaştığı, bilinçsiz sürücüler sebebiyle yoğun trafikte hızlı şekilde ilerleyememe sorununa kalıcı bir çözüm bulunabileceği düşünülmektedir. Önerilen bu AUS uygulamasının çalışma prensibi Şekil 3’teki akış şemasında detaylı olarak anlatılmaktadır.

Şekil 3’te verilen akış şeması temel alınarak, önerilen yeni acil durum araçlarının hızlı hareketini sağlaması öngörülen sistemin efektif çalışması için sırasıyla yapılması gereken işlem adımları aşağıda verilen şekilde üç ana adımda sınıflandırılmıştır. Önerilen üç ana adımın sırasıyla uygulanması ile birlikte sistemin efektif çalışabileceği düşünülmektedir.

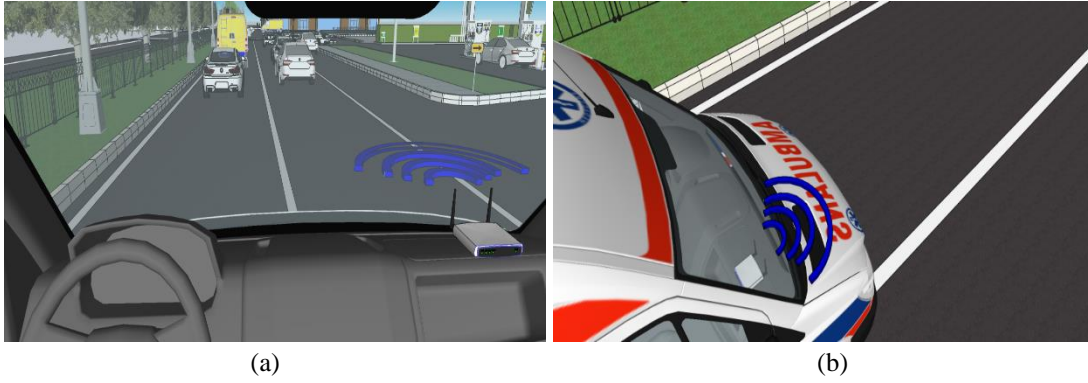
Adım 1: Tüm acil durum araçlarına GPS sinyali dalgası gönderebilen sinyal sistemlerinin entegrasyonu

Bu ilk adımda, ilk olarak GPS sinyali sistemi önerilen sistemin uygulanacağı şehiriçi yolları kullanan ya da kullanacak olan bütün acil durum müdahale araçlarına (ambulans, itfaiye, vb.) Şekil 4a’da tasarım görseli verilen şekilde entegre edilecektir. Sistem, acil müdahale aracının tepe

lambalarıyla bağlantılı olarak çalışacaktır. Böylece, önerilen sistemin çalışır hale gelmesi için acil durum aracının meydana gelen herhangi bir acil durum vakasına giderken herhangi ilave bir işlem yapmasına gerek kalmayacaktır. Acil durum aracının tepe lambalarının aktif hale geldiği anda entegre edilen bu GPS tabanlı sinyal sistemi de devreye girecektir. Sistemin devreye girmesi ile birlikte Şekil 4b'deki tasarım görselinde görüldüğü gibi yoğun trafik nedeniyle tıkanıklık olan yol kesimlerine yaklaşan acil durum müdahale araçları araç içerisine entegre edilen sistem sayesinde kavşakta bulunan karşı alıcı sisteme bir sinyal dalgası gönderecektir.



Şekil 3. Önerilen AUS Uygulamasının Çalışma Prensibine Ait Akış Şeması



Şekil 4. (a) Acil Durum Müdahale Araçlarına Entegre Edilecek GPS Sinyali Sistemi ve (b) Kavşak Yaklaşımında Bulunan Alıcı Sisteme Araç İçerisinden Bir Sinyal Dalgası Gönderilmesi

Tıkanıklık problemi olan şehir içi kavşak yaklaşımlarına kurulacak olan ve acil durum müdahale araçlarının gönderdiği sinyal dalgası bir alıcı tarafından toplanacak ve işlenecektir (Şekil 5a). Geçiş Üstünlüğüne Sahip Araçlar Yönetmeliği'ne göre sesli ve ışıklı uyarı işaretlerinin zorunlu hallerde en az 150 metreden duyulabilecek ve görülebilecek şekilde kullanılması gerektiği belirtilmektedir (URL-5). Günümüzde özellikle büyükşehirlerde gürültü kirliliğinden dolayı acil durum müdahale araçlarının siren seslerinin gerekli mesafeden duyulması her zaman mümkün olamayabilir. Bu problemin çözümü için kavşaktaki alıcı sistemin üzerine acil durum araçlarındakilerle uyumlu bir ışıklı bir siren yerleştirilecektir. Bu sirenin her acil durum müdahale aracının geçişinde aktif hale gelmesi ile belirlenen gündüz ve gece saat dilimlerinde sesli ve ışıklı, geriye kalan özellikle trafik tıkanıklığının olmadığı saatlerde sadece ışıklı olarak uyarıcı görev yapacaktır. Kavşak girişinde bulunacak bu ilave uyarıcı siren, acil durum müdahale aracı kavşağa yaklaşırken 250 metre kala aktif hale gelecek ve araç kavşağı güvenli bir şekilde terk ettikten sonra devre dışı kalacak şekilde tasarlanacaktır. Acil durum aracına yerleştirilen verici ve kavşak koluna yerleştirilen alıcı sistem yardımıyla önerilen uygulamanın ilk adımı tamamlanarak sistemin devreye girmesi sağlanacaktır (Şekil 5b).



Şekil 5. (a) Kavşaklara Yerleştirilecek Olan Sinyal Alıcı Sistem ve İlave Uyarıcı Siren Sistemi ve (b) Acil Durum Müdahale Aracı Tarafından Gönderilen Sinyallerin Alıcı Sisteme Ulaşması ve Sistemin Aktif Hale Gelmesi

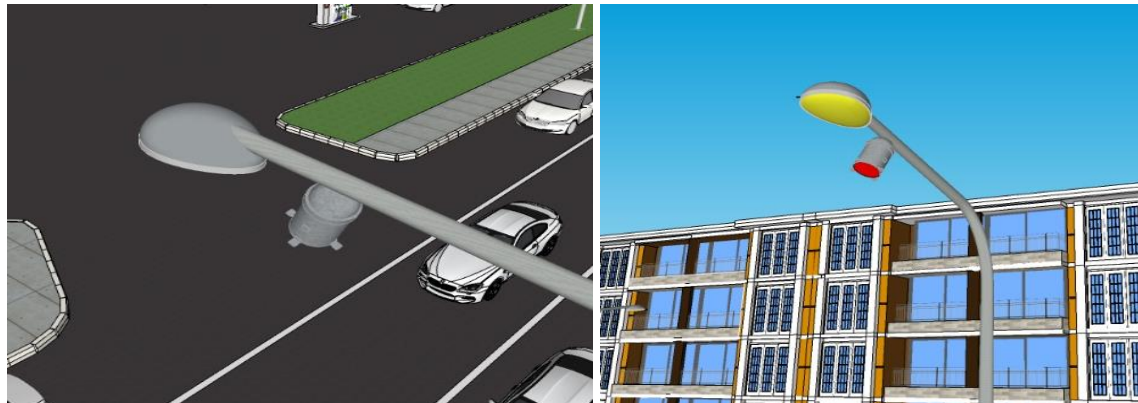
Adım 2: Lazer tabanlı uyarı sistemlerinin kurulumu ve aktif hale gelmesi

Önerilen sistemin kurulacağı kavşakların bulunduğu caddelerdeki aydınlatma direklerine kırmızı ve mavi renklere sahip ve lazer aydınlatma özelliğine sahip uyarıcı ışıklar yerleştirilecektir. Böylece belirlenen yol kesiminde kurulan sistemin devreye girmesi ile birlikte direklere yerleştirilen lazer ışıkları aktif hale gelerek kesintisiz bir aydınlatma ile sanal bir geçiş şeridi oluşturulması hedeflenmektedir. Literatürde benzer şekilde sürücü ve yayaların dikkat seviyelerini arttırmak

amacıyla kavşaktaki sinyalizasyon sistemi ile entegre şekilde çalışan lazer sistem uygulamaları bulunmaktadır (Yaman ve ark., 2022). Örneğin kavşaklarda yayaların kırmızı ışıktaki güvenli geçişini sağlayabilmek amacıyla araçlara kırmızı ışık yandığında yaya geçitlerine lazer bir sistem ile bir duvar oluşturulmaktadır (Şekil 6a). Bu lazer duvar üzerine aynı zamanda kalan ışık süresi de yansıtılarak sürücü ve yayalar sadece bir lamba ile değil sanal bir duvar ile de yönlendirilmektedir (URL-7). Benzer bir diğer uygulamada, araç sürücülerinin dikkatini çekmek amacıyla lazer duvar üzerine yürüyen yaya silüetleri de yansıtılmaktadır (Şekil 6b). Böylece yaya silüetlerinin araçlar tarafından görülerek, planlanan şekilde lazer ışık yardımıyla istenilen durum gerçekleştirilmek istenmektedir (URL-8). Bu çalışma kapsamında önerilen ve caddelerdeki aydınlatma direklerine yerleştirilmesi planlanan lazer ışık sistemlerine ait tasarlanan görsel çizimler Şekil 7’de verilmektedir.

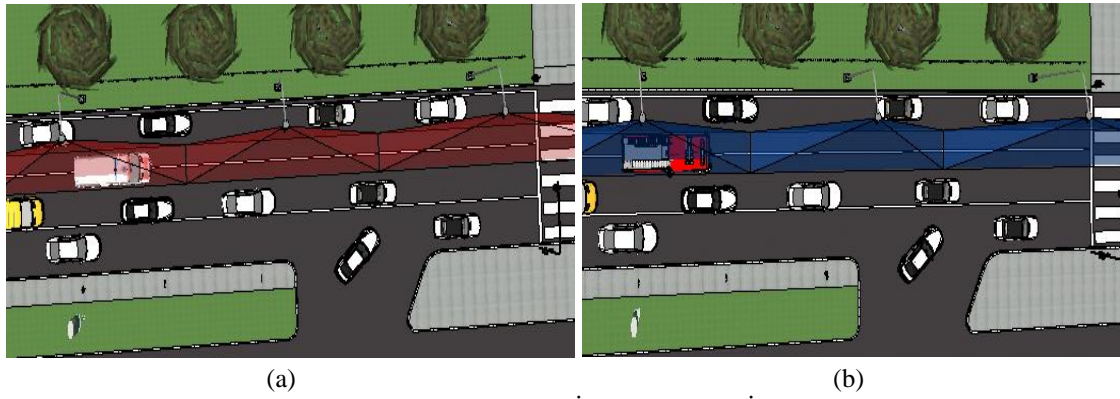


Şekil 6. Lazer Işık Sistemi ile Oluşturulan (a) Lazer Duvar ve (b) Yaya Geçiş Silüetleri (URL-7,8)



Şekil 7. Aydınlatma Direklerine Yerleştirilen Lazer Işık Sistemine Ait Tasarım Görselleri

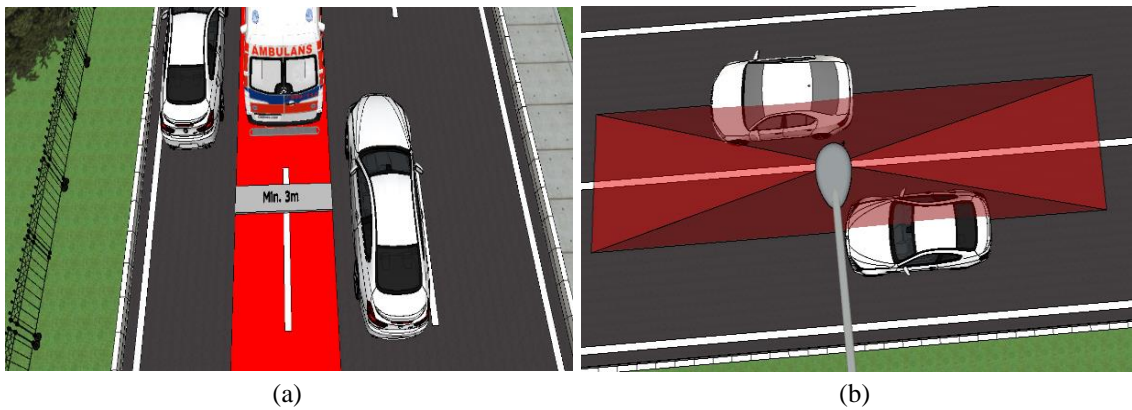
Önerilen bu yeni sistem ile acil durum müdahale aracından kavşaktaki sisteme ulaşan sinyaller sistem tarafından otomatik olarak değerlendirilecek ve böylece sisteme gelen veriler ışığında gelen aracın ambulans mı, itfaiye mi ya da başka bir araç mı olduğu belirlenecektir. Eğer acil durum müdahale aracı ambulans ise kırmızı renkli, itfaiye ise mavi renkli lazer ışıkları devreye girecektir. Bu iki acil durum aracı dışında başka bir araç geçişi olacaksa yeşil renkli lazer aydınlatma aktif olacaktır. Çalışmada ambulans için kırmızı renk ikaz rengi olduğu için tercih edilmiştir. Çünkü ambulans tepe lambalarının mavi olması nedeniyle kırmızı-mavi ışık birlikteliğinin dikkat çekme ve uyarılma açısından daha efektif olacağı öngörülmektedir. Kırmızı tepe lambalarına sahip olan itfaiye için ise bu sebepten dolayı mavi lazer rengi tercih edilmiştir. Lazer sistemin devrede olduğu durumlarda ambulans ve itfaiye için oluşacak görsel durum Şekil 8’de gösterilmektedir.



Şekil 8. Sistem Tasarımında (a) Ambulans (b) İtfaiye Araçları İçin Seçilen Oluşacak Görsel

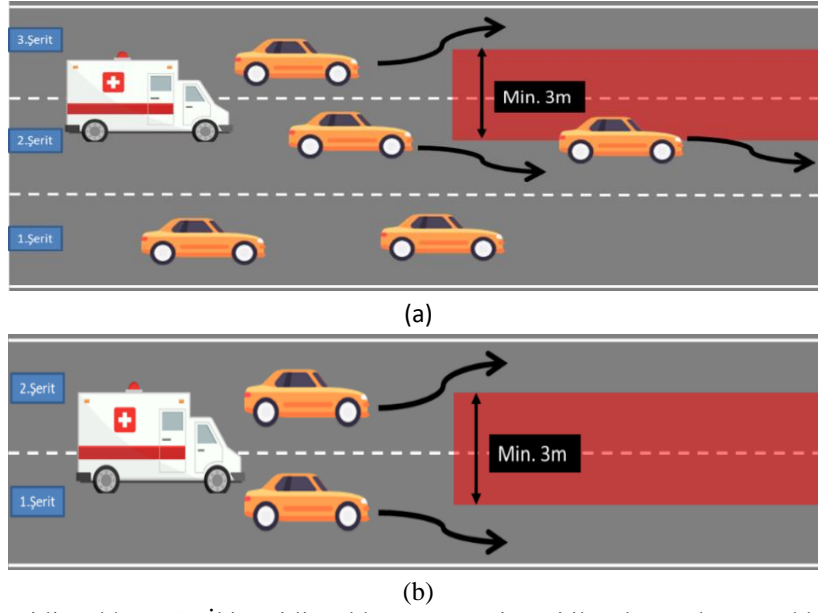
Adım 3: Fermuar sistemi ile oluşturacak yanal açıklığın belirlenmesi

Yeni sistemin uygulanacağı caddelerde ve yollarda acil durum müdahale araçlarının emniyetle geçişi için gerekli ve yeterli genişlikte alanlar bölgenin geometrik yapısına uygun olarak belirlenecektir. Araç genişlikleri, araç türlerine göre değişkenlikler göstermekle birlikte ambulanslarda ortalama araç genişliği azami 2,3 metre, itfaiyelerde ise bu genişlik azami 2,8 metre civarındadır (URL-9). Bu nedenle acil durum müdahale aracının geçiş şeridi olarak kullanacağı alanın genişliği çalışmada minimum 3 metre olarak öngörülmektedir. (Şekil 9a). Fakat, bölgenin geometrik yapısının uygun olması halinde bu genişliğin daha hızlı ve güvenli bir geçişi sağlamak adına 3,2 metre olarak da tasarlanabileceği önerilmektedir. Tasarıma göre iki şeritli caddelerde ilk ve ikinci şeritlerin ortasında; üç şeritli caddelerde ikinci ve üçüncü şeritlerin ortasında lazer ek şerit uygulanacaktır. Üç şeritli yolun üçüncü şeridini kullanan aracın istikamet yönünde sağ tarafı, ikinci şeridini kullanan aracın sürücü tarafı; iki şeritli yolun ikinci şeridini kullanan aracın istikamet yönünde sağ tarafı, birinci şeridini kullanan aracın sürücü tarafı aydınlatılan alan içerisinde kalacaktır. Bu durum Şekil 9b’de örnek olarak gösterilmektedir.



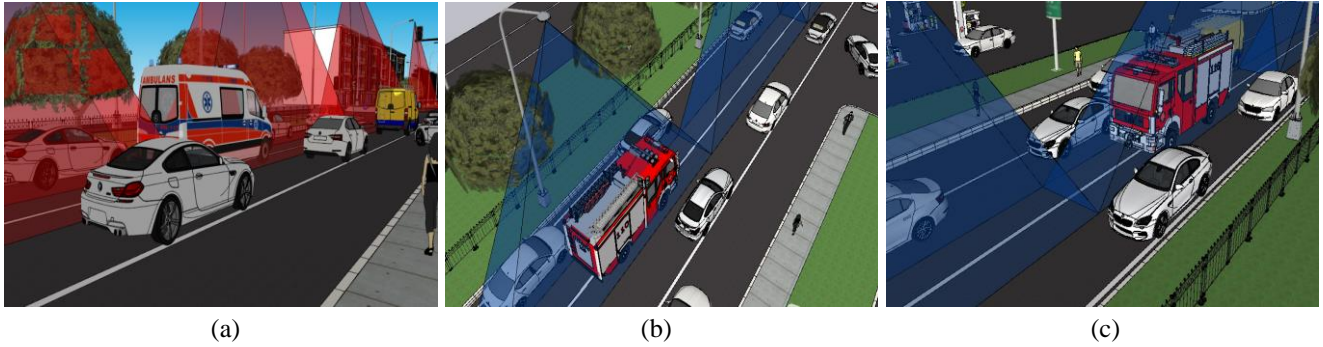
Şekil 9. (a) Acil Durum Araçları İçin Planlanan Güvenli Geçiş Gerekliliği ve (b) Lazer Sistemin Güvenli Geçiş İçin Yolu Aydınlatması

Sürücüler, kendi kullandıkları araçların lazerle aydınlatılan alan içerisinde kaldığını görünce fermuar sistemine uygun olacak şekilde yaklaşmakta olan acil durum müdahale aracına trafik emniyetini tehlikeye atmadan yol açabilecektir. Böylece üç şeritli bir yolun üçüncü şeridinde seyir halindeki aracın refüje doğru (sola), ikinci şeritteki aracın birinci şeride doğru (Şekil 10a); iki şeritli bir yolun ikinci şeridinde seyir halindeki aracın refüje doğru (sola), birinci şeritteki aracın da refüje doğru (sağa) hareket etmesi beklenecektir (Şekil 10b). Böylece sürücüler yer açılması gereken alanlarda olup olmadıklarına araç aynalarından, lazerin taradığı alanın içinde olup olmadığını kontrol ederek karar verebilecektir.



Şekil 10. (a) Üç Şeritli Yolda ve (b) İki Şeritli Yolda Fermuar Sistemi ile Oluşturulması Beklenen Hareket Alanı

Önerilen sistemdeki lazer ile oluşturulacak taralı alan diğer sürücüler tarafından boşaltıldıktan sonra acil durum müdahale aracı güvenli şekilde ilerleyebilecektir (Şekil 11). Böylece acil durum müdahale araçlarının kısa zamanda ve emniyetli şekilde kavşaklardan geçiş yapmaları beklenmektedir. Bu araçlar kavşakları güvenli şekilde terk ettikten kısa süre sonra araçlarda bulunan sistemlerden alıcılara gönderilmeye devam eden sinyaller sayesinde kavşakta bulunan sistem aracın kavşağı terk ettiğini algılayarak caddedeki lazer ışık sistemini devre dışı bırakacaktır.



Şekil 11. Lazerle Aydınlatılan Güvenli Geçiş Şeridinde İlerleyen (a) Ambulans ve (b-c) İtfaiye Araçlarına Ait Örnek Görseller

BULGULAR VE TARTIŞMA

A'WOT Analizi ile Önerilen Sistemin Önceliklerinin Belirlenmesi

A'WOT analizi araştırmacılar tarafından stratejik karar verme aşamasında etkin olarak kullanılan SWOT analizi ile Analitik Hiyerarşi Sürecini (AHP) birleştiren hibrit bir yöntemdir (Kajanus ve ark., 2004). Bu hibrit yöntem yapısı itibari ile SWOT analizi kısmı ile karar verilecek konunun güçlü yönleri, zayıf yönleri, fırsatlar ve tehditlerine ilişkin belirlenen faktörleri, AHP yöntemi ile sayısal olarak ağırlıklandırılarak karar verilebilir bir hale getirmektedir (Kangas ve ark., 2001). Bu kapsamda çalışmada Acil Durum Müdahale Araçlarının Geçişi Esnasındaki Karmaşa Problemleri için önerilen AUS Tabanlı bir Çözüm önerisi için bir A'WOT analizi gerçekleştirilmiştir (Kangas ve ark., 2001). İlk adım olarak önerilen sistemin güçlü yönleri, zayıf yönleri, fırsatlar ve tehditler belirlenmiş ve SWOT analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 12).

<p style="text-align: center;"><u>GÜÇLÜ YÖNLER</u></p> <p>G1- Acil durum müdahale araçlarının kavşak yaklaşımlarından geçişi sırasında karmaşayı önleme potansiyelinin yüksek olması</p> <p>G2- Meydana gelebilecek kazaları önleyebilmesi</p> <p>G3- Sürücüler arasında iş birliği sağlaması ve alışkanlık kazandırma potansiyeli</p> <p>G4- Acil müdahale araçları için yeni bir sanal şerit sağlayarak hızlı hareket etme olanağı sağlaması</p> <p>G5- Sürücülere acil durum araçlarına iş birliği ile yol verme olgusu kazandırması</p> <p>G6- Acil durum araçları geçerken oluşabilecek stresi azaltma potansiyeli</p>	<p style="text-align: center;"><u>ZAYIF YÖNLER</u></p> <p>Z1- Kullanıcıların sistemin önerisine riayet etmeme olasılığı</p> <p>Z2- Kurallara uymayan sürücüler nedeniyle karmaşa oluşabilmesi</p> <p>Z3- Sürücülerin acil durum araçları için tanımlanan sanal şeridi kullanması durumu</p> <p>Z4- Kurallara uymayan sürücüler nedeniyle öngörülemeyen kazaların meydana gelmesi</p> <p>Z5- Dijital sistemin yapısında meydana gelebilecek öngörülemeyen bozulmalar ve bu durumun olumsuz etkisi</p>
<p style="text-align: center;"><u>FIRSATLAR</u></p> <p>F1- Deprem, yangın, sel vb. durumlarda olay yerine erişimin önem kazanması</p> <p>F2- Türkiye’de son yıllarda acil durum müdahalesi gerektiren vakaların sayısının ve sıklığının artması</p> <p>F3- Acil durum müdahale araçlarının olay yerine erişimi sırasında karşılaşılan sorunlar ve yaşanan gecikmeler</p> <p>F4- Dijital sistemler ve altyapı olanaklarının gelişmesi ve akıllı şehir olması arzusu ile şehirlerin bu tür yatırımlara ilgisinin artması</p>	<p style="text-align: center;"><u>TEHDİTLER</u></p> <p>T1- Sürücüler tarafından kabul görmeme olasılığı veya uygulanma sürecinin tam olarak anlaşılmaması</p> <p>T2- Yenilikçi yaklaşımları kabul etme eğilimi zayıf olan sürücü profili</p> <p>T3- Sistemin işletme yöntemi veya performansının beğenilmeme durumu</p> <p>T4- Sistemin kavşaklardaki sinyalizasyon ile birlikte çalışması aşamasında karşılaşılabilecek senkronizasyon problemleri</p>

Şekil 12. Acil Durum Müdahale Araçlarının Kavşak Yaklaşımlarından Hızlı Geçişi İçin Önerilen Akıllı Sisteme Ait SWOT Analizi Soruları

Çalışmada SWOT analizi kapsamında faktörlerin belirlenmesinin ardından her bir faktörün AHP metodu kullanılarak ağırlıklandırılması için ulaştırma alanında araştırmalar yürüten 5 kişilik bir uzman seçilmiştir. Bu uzman ekipten belirlenen faktörleri Çizelge 2’de verilen önem skalası değerlerine göre sıralamaları istenmiştir. Böylece ikili karşılaştırma matrisleri belirlenmiştir.

Çizelge 2. Önem Skalası Değerleri ve Bu Değerlere İlişin Açıklamalar (Saaty, 1977)

Değer	Tanım	Açıklama
1	Eşit önemli	İki seçenekte eşit derecede öneme sahip
3	Orta derecede önemli	Tecrübe ve yargı bir kriteri diğerine karşı biraz üstün kılmakta
5	Kuvvetli derecede önemli	Tecrübe ve yargı bir kriteri diğerine karşı oldukça üstün kılmakta
7	Çok kuvvetli derecede önemli	Bir kriter diğerine göre üstün sayılmıştır
9	Kesin önemli	Bir kriterin diğerinden üstün olduğunu gösteren kanıt güvenilirliğe sahiptir
2,4,6,8	Ara değerler	Uzlaşma gerektiğinde kullanılmak üzere iki ardışık yargı arasındaki değerler

Beş uzmanın yanıtlarıyla elde edilen karşılaştırma matrisleri, geometrik ortalamaların alınması ile irdelenerek uzman gruba ait ortak karar matrisleri oluşturulmuştur. Ardından elde edilen bu ortak karar matrisi, normalize edilmiş ve satır elemanlarının ortalamaları bulunarak her bir faktörün yerel faktör ağırlığı hesaplanmıştır. Bu doğrultuda elde edilen sonuçların anlamlı ve geçerli sayılabilmesi için matris tutarlılıkları kontrol edilmiştir. Bu kapsamda oluşturulan matrislerin tutarlılık oranları, klasik tutarlılık hesabı formülleri kullanılarak hesaplanmış ve tüm matrislerin 0,1’den küçük tutarlılık oranına sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 3’te detaylı olarak verilmektedir. Çizelgede yerel faktör ağırlıkları grup içindeki faktörlerin birbiri ile karşılaştırılması sonucunda elde edilen ağırlıklar, genel faktör ağırlıkları SWOT faktörlerinin toplam ağırlık içindeki payını ifade etmektedir. Genel faktör ağırlıkları, her bir SWOT grubu için belirlenen grup önceliği değerleri ile yerel faktör ağırlıklarının çarpılması sonucu elde edilmiş değerlerdir.

Çizelge 3. A'WOT Metodu ile Elde Edilen Faktör Ağırlıkları Değerleri

SWOT Grubu	Grup Önceliği	SWOT Faktörleri	Yerel Faktör Ağırlığı	Genel Faktör Ağırlığı	Önem Sırası
1- Güçlü Yönler	0.25	G1-Acil durum müdahale araçlarının kavşak yaklaşımlarından geçişi sırasında karmaşayı önleme potansiyelinin yüksek olması	0.346	0.087	2
		G2-Meydana gelebilecek kazaları önleyebilmesi	0.183	0.046	6
		G3-Sürücüler arasında iş birliği sağlaması ve alışkanlık kazandırma potansiyeli	0.298	0.075	3
		G4-Araçlar için yeni bir sanal şerit sağlayarak hızlı hareket etme olanağı sağlaması	0.362	0.091	1
		G5-Sürücülere acil durum araçlarına iş birliği ile yol verme olgusu kazandırması	0.277	0.069	4
		G6-Acil durum araçları geçerken oluşabilecek stresi azaltma potansiyeli	0.196	0.049	5
2- Zayıf Yönler	0.25	Z1-Kullanıcıların sistemin önerisine riayet etmeme olasılığı	0.282	0.071	2
		Z2-Kurallara uymayan sürücüler nedeniyle karmaşa oluşabilmesi	0.232	0.059	3
		Z3-Sürücülerin acil durum araçları için tanımlanan sanal şeridi kullanması durumu	0.296	0.074	1
		Z4-Kurallara uymayan sürücüler nedeniyle öngörülemeyen kazaların meydana gelmesi	0.194	0.049	4
		Z5-Dijital sistemin yapısında meydana gelebilecek öngörülemeyen bozulmalar ve bu durumun olumsuz etkisi	0.098	0.010	5
3- Fırsatlar	0.25	F1-Deprem, yangın, sel vb. durumlarda olay yerine erişimin önem kazanması	0.398	0.100	2
		F2-Türkiye’de son yıllarda acil durum müdahalesi gerektiren vakaların sayısının ve sıklığının artması	0.465	0.115	1
		F3-Acil durum müdahale araçlarının olay yerine erişimi sırasında karşılaşılan sorunlar ve yaşanan gecikmeler	0.364	0.092	3
		F4-Dijital sistemler ve altyapı olanaklarının gelişmesi ve akıllı şehir olması arzusu ile şehirlerin bu tür yatırımlara ilgisinin artması	0.321	0.080	4
4- Tehditler	0.25	T1-Sürücüler tarafından kabul görmeme olasılığı veya uygulanma sürecinin tam olarak anlaşılması	0.163	0.041	2
		T2-Yenilikçi yaklaşımları kabul etme eğilimi zayıf olan sürücü profili	0.196	0.049	1
		T3-Sistemin işletme yöntemi veya performansının beğenilmeme durumu	0.091	0.023	4
		T4-Sistemin kavşaklardaki sinyalizasyon ile birlikte çalışması aşamasında karşılaşılabilecek senkronizasyon problemleri	0.111	0.028	3

Analiz sonuçlarından güçlü yönler grubu faktörleri için yerel faktör ağırlıkları incelendiğinde %36.2 ile en büyük öneme sahip faktörün “Araçlar için yeni bir sanal şerit sağlayarak hızlı hareket etme olanağı sağlaması” olurken, en düşük öneme sahip faktörünün %18.3 ile “Meydana gelebilecek kazaları önleyebilmesi” olduğu görülmüştür. Zayıf yönler grubu incelendiğinde %29.6 ile “Sürücülerin acil durum araçları için tanımlanan sanal şeridi kullanması durumu” faktörü en yüksek öneme sahip zayıf yön olarak görülürken, %9.8 ile “Dijital sistemin yapısında meydana gelebilecek öngörülemeyen bozulmalar ve bu durumun olumsuz etkisi” en düşük öneme sahip faktör olarak belirlenmiştir. Fırsatlar grubu faktörlerinden “F2-Türkiye’de son yıllarda acil durum müdahalesi gerektiren vakaların sayısının ve sıklığının artması” faktörü %46.5 ile en yüksek öneme sahip faktör iken %32.1 ile “Dijital sistemler ve altyapı olanaklarının gelişmesi ve akıllı şehir olması arzusu ile şehirlerin bu tür yatırımlara ilgisinin artması” faktörünün en düşük öneme sahip olduğu gözlemlenmiştir. Son olarak tehditler grubu için sonuçlar incelendiğinde ise “Yenilikçi yaklaşımları kabul etme eğilimi zayıf olan sürücü profili”

faktörü %19.6 ile en önemli faktör olurken, “Sistemin işletme yöntemi veya performansının beğenilmeme durumu” %9.1 ile en düşük faktör olarak belirlenmiştir. Bir bütün olarak değerlendirildiğinde ise genel faktör ağırlıklarına göre %11.1 ile tüm faktörler arasında en yüksek öneme sahip faktörün “Türkiye’de son yıllarda acil durum müdahalesi gerektiren vakaların sayısının ve sıklığının artması” olduğu sonucuna ulaşılmış ve otopark ihtiyacı ön plana çıkmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada Türkiye’de her gün sıklıkla karşılaşılmakta olan acil durum müdahale araçlarının yoğun trafikte ilerleyememesi problemi ele alınmıştır. Saniyelerin bile hayati önem taşıdığı acil müdahale ile ilgili bu problem için bir an önce efektif çözümler geliştirilmesi gerektiği yadsınamaz bir gerçektir. Sinyalize kavşak yaklaşımlarında bu tür problemlerle daha sık karşılaşılmaktadır. Bu olumsuz durum üzerinde sürücülerin acil durum araçlarının geçişi sırasında toplu olarak hareket etmemesi ve bu konuda özverisiz olması ana etmenler arasında gösterilebilir. Özellikle, Dünya genelinde birçok ülkede acil durum müdahale araçlarının geçişi sırasında yaygın olarak kullanılan fermuar sistemi ülkemizde ne yazık ki nadir olarak uygulanmaktadır. Sürücülerin çok büyük bir kısmının fermuar sistemiyle ilgili bilgi sahibi olmaması, süregelen yanlış alışkanlıklarını devam ettirerek bu sorunun bir parçası olmakta, hatta kimi zaman bazı sürücüler buna ilave olarak trafik kazaları gibi yeni sorunların ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir.

Çalışma kapsamında teknolojinin gelişmesi ile birlikte lazer ışık kümesi ve sensör sistemler yardımıyla acil durum araçlarının kavşaklara yaklaşırken kullanabileceği bir sanal şerit oluşturulmasına yönelik bir kavramsal tasarım yapılmıştır. Önerilen bu sistem tasarımı ile yol kenarlarındaki sokak lambaları üzerine yerleştirilen lazer ışıklar yol yüzeyinde belirli bir kesimi aydınlatacaktır. Bu kesim üzerinde yer alan araçlar kendileri için en uygun yöne hareket ederek bu sanal şerit üzerini boşaltacak, dolayısıyla acil durum müdahale araçları bu şeridi takip ederek kavşaktan oldukça hızlı bir şekilde ayrılacaktır. Tasarımı önerilen bu sistem acil durum müdahale araçlarına ve kavşak girişine yerleştirilen alıcı ve vericilerin birbirlerine mesaj iletimi ile devreye girecektir. Devreye girdikten sonra gelen acil durum aracının türüne göre farklı renkte lazer ışık kümesi ile sanal bir şerit oluşturacaktır. Özetle tasarlanan bu yeni akıllı sistemle gelişmiş ülkelerde yaygın şekilde kullanılan fermuar sistemi dış bir etken yardımıyla sürücülere uygulatılmış olacaktır. Sistemlerin kurulacağı şehirlerde belirli bir süre sonra sürücülerin sanal şerit tanımlanmadan dahi bu sanal şeridi iş birliği ile oluşturabilecekleri beklenmektedir.

Tasarım sonrası önerilen bu yeni sistem beş kişilik bir uzman ekip tarafından değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda ilk olarak SWOT analizi ile belirlenen faktörler uzman görüşü sayesinde ikili olarak karşılaştırılmış ve AHP metodu ile ağırlıklandırılmıştır. Uygulanan A’WOT tekniği ile elde edilen sonuçlardan sistemin acil durum müdahale araçlarının hızlı hareketini sağlaması en güçlü yön, sürücülerin sanal şeridi kullanma olasılıkları en zayıf yön ve ülkemizdeki sürücülerin bu tür yenilikleri kabul etme eğiliminin düşük olması da önerilen bu akıllı sistemin önünde en önemli tehdit olarak belirlenmiştir. Türkiye’de son yıllarda acil durum müdahalesi gerektiren vakaların sayısının ve sıklığının artması bu tür sistemlerin uygulanması aşamasında önemli fırsatlar (en önemli fırsat) oluştuğunu net olarak göstermiş (maksimum genel ağırlık faktörü %11.5) ve çalışmanın ana amacını destekleyen bir uzman değerlendirmesi sonucuna ulaşmıştır.

Acil durum müdahale araçlarının kavşak yaklaşımlarında hızlı geçişini sağlayabilecek bir sistemin kavramsal tasarımı önerilen bu çalışma ile kavşaklarda acil durum ve normal araçlar arasında meydana gelen olumsuz durumların azalabileceği düşünülmektedir. Böylece tüm sürücüler böyle bir

karşılaşma durumunda birbiriyle iş birliği içerisinde hareket ederek; stres ve karmaşa yaşamadan acil durum araçlarının güvenli ve hızlı geçişine olumlu katkı sunabilecektir. Önerilen bu yeni sistem şehirlerin akıllı ve güvenli şehir hedeflerine de önemli katkılar sağlayabilecek ve böylece sürdürülebilir ulaşım planlarını destekleyici bir rol oynayacaktır. En önemlisi bu sistemler ile acil durum müdahale araçları olay yerlerine daha hızlı erişimi sağlanarak, olabilecek kayıpların ve olumsuz durumların önüne geçilmesi beklenmektedir. Bu çalışmada olduğu gibi Ar-Ge gerektiren çalışmalar, teknoloji şirketleri, karayolu plancıları ve otoriteleri için fikir verici güzel bir örnek olabilecektir. Bu ve benzeri problemlerin çözümü için Ar-Ge çalışmalarına başlanarak; sorunların çözümü noktasında yenilikçi ürünlerin geliştirilmesinin oldukça önemli olduğu düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, British Council destekli “i-gCar4ITS: Innovative and Green Carrier Development for Intelligent Transportation System Applications” projesi kapsamında desteklenmektedir. Yazarlar desteklerinden dolayı British Council’e ve makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış/yapacak oldukları katkılardan dolayı editör ve hakem/hakemlere teşekkür eder.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Andrade, L. A. C. G., & Cunha, C. B. (2015). An ABC heuristic for optimizing moveable ambulance station location and vehicle repositioning for the city of Sao Paulo. *International Transactions in Operational Research*, 22(3), 473–501.
- Aydın, M. M., Köfteci, S., Akgöl, K., & Yıldırım, M. S. (2017). Utilization of a new methodology on performance measurements of red light violations detection systems. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 9(1), 32-41.
- Aydın, M. M., Aydoğdu, İ., & Yıldırım, M. S. (2022). Sinyalize kavşaklarda ülkelere göre gecikme ve kuyruk uzunluğu denklemleri geliştirilmesinin gerekliliği üzerine bir araştırma. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(2), 597-613.
- Aydın, M. M., Köfteci, S. (2020). Koridor ortalama hız ihlal tespit sistemlerinin (kohits) tasarımdan işletmeye genel yapısı ve çalışma prensibi üzerine bir araştırma: Toprakkale örneği. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(1), 109-121.
- Berdowski, J., Berg, R. A., Tijssen, J. G., & Koster, R. W. (2010). Global incidences of out-of-hospital cardiac arrest and survival rates: systematic review of 67 prospective studies. *Resuscitation*, 81(11), 1479–1487.
- Bıyık, B., & Aydın, M.M. (2023). Dijital sistemler ve nesnelerin interneti tabanlı yeni bir akıllı otopark sistemi: bir kavramsal tasarım. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(4), 990-1008.
- Coogan, S., & Arcak, M. (2015). A compartmental model for traffic networks and its dynamical behavior. *IEEE Trans. Automat. Control*, 60(10), 2698–2703.
- Coşkun, T. (2018). Fermuar tekniği ile ambulansa yol verme (İzmir) [Video dosyası]. Erişim tarihi: 10 Ocak 2023, Erişim adresi <https://www.youtube.com/watch?v=RuzAAf2LZPI>
- Çoruh, E., Aydın, M. M., Dağlı, E., Öztürk, Ö. F., & Yıldırım, M. S. (2020). Kapalı otobüs durağı uygulamalarının kullanıcı beklentileri ve memnuniyeti doğrultusunda incelenmesi: Gümüşhane ve Antalya örneği. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(4), 1027-1038.
- Çoruh, E., Aydın, M. M., Dağlı, E., Öztürk, Ö. F., & Mazlum, Y. (2022). İklim değişikliği baskıları ve afetler karşısında Türkiye’de ulaşım, *TMMOB Afet Sempozyumu*, 20-22 Nisan, Ankara, Türkiye, s. 745-757.

- De Lorenzo, R. A., & Eilers, M. A. (1991). Lights and siren: a review of emergency vehicle warning systems. *Ann. Emerg. Med.*, 20(12), 1331–1335.
- Fogue, M., Garrido, P., Martinez, F. J., Cano, J. C., Calafate, C. T., & Manzoni, P. (2013). A novel approach for traffic accidents sanitary resource allocation based on multi-objective genetic algorithms. *Expert Systems with Applications*, 40(1), 323–336.
- Grant, P. (2017). *The human factors associated with responding to emergency vehicles*. (Doctorates and Masters). Edith Cowan University Theses.
- Huang, Y. S., Weng, Y. S., & Zhou, M. (2015). Design of traffic safety control systems for emergency vehicle preemption using timed Petri nets. *IEEE Trans. Intell. Transp. Syst.*, 16(4), 2113–2120.
- Humagain, S., Sinha, R., Lai, E., & Ranjitkar, P. (2020). A systematic review of route optimization and preemption methods for emergency vehicles. *Transp. Rev.*, 40(1), 35–53.
- Jotshi, A., Gong, Q., & Batta, R. (2009). Dispatching and routing of emergency vehicles in disaster mitigation using data fusion. *Socio-Econ. Plan. Sci.*, 43(1), 1–24.
- Kajanus, M., Kangas, J., & Kurttila, M. (2004). The use of value-focused thinking and the A'WOT hybrid method in tourism management. *Tourism Management*, 25(4), 499-506.
- Kangas, J., Pesonen, M., Kurttila, M., & Kajanus, M. (2001). A'WOT: Integrating the AHP with SWOT Analysis. *Proceedings-6th ISAHP*, pp. 189-198.
- Karpova, Y., Villa, F., Vallada, E., & Vecina, M. Á. (2023). Heuristic algorithms based on the isochron analysis or dynamic relocation of medical emergency vehicles. *Expert Systems with Applications*, 212, 118773.
- Koçhan, B., Çoruh, E., & Aydın, M.M. (2023). Sürücülerin Tünel İşletim ve Güvenliği Algısı Üzerine Bir Araştırma. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(1), 493-516.
- Kwon, E., Kim, S., & Betts, R. (2003). Route-Based Dynamic Preemption of Traffic Signals for Emergency Vehicle Operations. In: *Transportation Research Board 82nd Annual Meeting Transportation Research Board*, p. 1.
- Lu, L., & Wang, S. (2019). Literature review of analytical models on emergency vehicle service: Location, dispatching, routing and preemption control. In: *2019 IEEE Intelligent Transportation Systems Conference*, pp. 3031–3036. <http://dx.doi.org/10.1109/ITSC.2019.8916885>.
- Mu, H., Song, Y., & Liu, L. (2018). Route-based signal preemption control of emergency vehicle. *J. Control Sci. Eng.*, 2018, 1–11.
- Musolino, G., Polimeni, A., Rindone, C., & Vitetta, A. (2013). Travel time forecasting and dynamic routes design for emergency vehicles. *Proc.-Soc. Behav. Sci.*, 87, 193–202.
- Nellore, K., & Hancke, G. P. (2016). Traffic management for emergency vehicle priority based on visual sensing. *Sensors*, 1892.
- Nelson, E. J., & Bullock, D. (2000). Impact of emergency vehicle preemption on signalized corridor operation: an evaluation, *Transport. Res. Rec.*, 1727(1), 1–11.
- Nordin, N. A. M., Zaharudin, Z. A., Maasar, M. A., & Nordin, N. A. (2012). Finding shortest path of the ambulance routing: interface of a-star algorithm using C programming. In: *2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research*, pp. 1569–1573.
- Ölmez, İ., & Geçen, R. (2018). Acil durumlarda ambulans erişebilirliği: Antakya (Hatay) örneği. *International Journal of Social Science*, 73, 361-375.
- Pala, O. (2017). İzmir'den Türkiye'ye itfaiyeye yol verme dersi [Video dosyası]. Erişim tarihi: 15 Ekim 2021, Erişim adresi: https://www.youtube.com/watch?v=o4F_T6fSQPg
- Qi, L., Zhou, M., & Luan, W. (2016). Emergency traffic-light control system design for intersections subject to accidents, *IEEE Trans. Intell. Transport. Syst.*, 17(1), 170–183.
- Qin, X., & Khan, A. M. (2012). Control strategies of traffic signal timing transition for emergency vehicle preemption. *Transp. Res. C*, 25, 1–17.
- Rajagopalan, H. K., Saydam, C., & Xiao, J. (2008). A multiperiod set covering location model for dynamic redeployment of ambulances. *Computers & Operations Research*, 35(3), 814–826.

- Rosayyan, P., Paul, J., Subramaniam, S., & Ganesan, S. I. (2023). An optimal control strategy for emergency vehicle priority system in smart cities using edge computing and IoT sensors. *Sensors*, 100697.
- Saaty, T. L. (1977). A scaling method for priorities in hierarchical structures. *Journal of Mathematical Psychology*, 15(3), 234-281.
- Schmid, V., & Doerner, K. F. (2010). Ambulance location and relocation problems with time-dependent travel times. *European Journal of Operational Research*, 207(3), 1293–1303.
- Su, H., Zhong, Y. D., Chow, J. Y., Dey, B., & Jin, L. (2023). EMVLight: a multi-agent reinforcement learning framework for an emergency vehicle decentralized routing and traffic signal control system. *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, 146, 103955.
- TÜİK. (2022). Türkiye İstatistik Kurumu, Trafik Kaza İstatistikleri. Erişim tarihi: 21 Aralık 2022, Erişim Adresi: <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Karayolu-Trafik-Kaza-Istatistikleri-2021-37436>
- URL-1. <https://www.dha.com.tr/gundem/fermuar-acilmiyor-ambulanslar-yolda-kaliyor-1742046>. Erişim tarihi: 20.12.2022.
- URL-2. <https://www.yenisafak.com/gundem/ambulansa-yol-vermeyen-surucunun-ifadesi-ortaya-cikti-3449176>. Erişim tarihi: 20.10.2022.
- URL-3. <https://www.seydisehirhaber.com/d/45408/konya-dan-deprem-bolgesine-giden-araclar-10-kilometre-kuyruk-olusturdu>. Erişim tarihi: 15.09.2022.
- URL-4. <https://www.yenisafak.com/gundem/deprem-yardimlari-icin-lojistik-firmalarina-depo-ve-tir-cagrisi-gecici-olarak-bize-tahsis-edin-4506330>. Erişim tarihi: 05.01.2022.
- URL-5. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2021/02/20210202-2>. Erişim tarihi: 18.10.2022.
- URL-6. <https://www.iha.com.tr/haber-ambulansa-yol-vermek-isterken-kaza-yapti-837812/> Erişim tarihi: 25.11.2022.
- URL-7. <https://www.gzt.com/video/jurnalist/ukraynada-lazer-teknolojili-trafikisiklari-gorenleri-sasirtiyor-2167212> Erişim tarihi: 15.02.2022.
- URL-8. <https://www.tweaktown.com/news/35489/could-this-laserhologram-concept-be-the-stoplight-of-the-future-/index.html> Erişim tarihi: 10.01.2022.
- URL-9. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/11/20121108-7.htm> Erişim tarihi: 20.12.2022.
- Yaman, T., Dağlı, E., Aydın, M. M., & Keleş, M. A. (2022). Fasılalı geçiş sistemlerinde güvenli geçiş uygulamaları. *İdealkent*, 13(36), 797-823.
- Yıldırım, B., & Soylu, B. (2023). Relocating emergency service vehicles with multiple coverage and critical levels partition. *Computers & Industrial Engineering*, 109016.
- Zhao, L., Pu, L., Zhao, Z., Huang, B., Hao, J., & Huang, Y. (2018). Emergency vehicle preemption control of t-shaped intersection with time Petri nets, Chinese Automation Congress (CAC), Xi'an, China, pp. 2503–2508.

Atf İçin: Biryán, F., Çalışkan, E. ve Koran, K. (2024). Amino Asit Merkezli Kumarin ve Kalkon Grupları İçeren Hibrit Yapılarının Klık Reaksiyonu ile Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 312-325.

To Cite: Biryán, F., Çalışkan, E. & Koran, K. (2024). Synthesis, Characterization, Thermal and Dielectric Properties of Amino Acid-Centered Coumarin and Chalcone Hybrid Structures Via Click Reaction. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 312-325.

Amino Asit Merkezli Kumarin ve Kalkon Grupları İçeren Hibrit Yapılarının Klık Reaksiyonu ile Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Fatih BİRYAN^{1*}, Eray ÇALIŞKAN², Kenan KORAN¹

Öne Çıkanlar:

- Sentez
- Klık kimyası
- Dielektrik

Anahtar Kelimeler:

- Amino asit konjugatları
- Kalkon
- Kumarin
- Dielektrik özellikler
- Termal kararlılık

ÖZET:

Bu çalışma, kalkon ve kumarin grupları içeren amino asit konjugatlarının dielektrik özellikleri ve termal kararlılıklarının karşılaştırmalı bir analizini içermektedir. Bu konjugatların elektriksel davranışını incelemek amacıyla dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve AC iletkenliği araştırılırken, termal kararlılıklarını incelemek için termogravimetrik analiz (TGA) kullanılmıştır. Konjugatlar, kalkon veya kumarin yapılarının amino asit omurgalarına klık kimyası ile dahil edilmesiyle sentezlenmiştir. Dielektrik sabiti ölçümleri, kumarin bazlı amino asit konjugatlarının, kumarin sisteminin genişletilmiş π -konjugasyonu ve polarize edilebilirliği nedeniyle kalkon bazlı konjugatlara kıyasla daha yüksek değerler sergilediğini ortaya koymuştur. Dielektrik kayıp analizi, her iki konjugat türünün de yük transfer süreçleri ve moleküler hareketlerle ilişkili kayıplar sergilediğini göstermiştir. TGA ile termal stabilite değerlendirmesi, kalkon içeren konjugatın daha yüksek bozunma sıcaklıkları ile iyi termal stabilite sergilediğini ortaya koymuştur. Yüksek sıcaklıklarda gözlenen ağırlık kaybı, organik bileşenlerin termal bozunmasını göstermiştir. Bu etkili sonuçlar, dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve AC iletkenliği dahil olmak üzere dielektrik özelliklerin yanı sıra kalkon veya kumarin içeren amino asit konjugatlarının termal kararlılığı hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. Bulgular, elektronik cihazlar ve fonksiyonel malzemelerdeki potansiyel uygulamalar için önemli olan elektriksel davranışlarının ve termal özelliklerinin anlaşılmasına katkıda bulunmaktadır..

Synthesis, Characterization, Thermal and Dielectric Properties of Amino Acid-Centered Coumarin and Chalcone Hybrid Structures Via Click Reaction

Highlights:

- Synthesis
- Click chemistry
- Dielectric

Keywords:

- Amino acid conjugates
- Chalcone
- Coumarin
- Dielectric properties
- Thermal stability

ABSTRACT:

This work includes a comparative analysis of the dielectric properties and thermal stability of amino acid conjugates containing chalcone and coumarin groups. Dielectric constant, dielectric loss and AC conductivity were investigated to study the electrical behavior of these conjugates, while thermogravimetric analysis (TGA) was used to study their thermal stability. The conjugates were synthesized via click chemistry by incorporating chalcone or coumarin structures into amino acid backbones. Dielectric constant measurements showed that coumarin-based amino acid conjugates exhibited higher values compared to chalcone-based conjugates due to the extended π -conjugation and polarizability of the coumarin system. Dielectric loss analysis showed that both types of conjugates exhibited losses associated with charge transfer processes and molecular motions. Thermal stability assessment by TGA revealed that the chalcone-containing conjugate showed good thermal stability with higher decomposition temperatures. The weight loss observed at high temperatures indicated thermal degradation of the organic components. These effective results provide valuable insights into the dielectric properties, including dielectric constant, dielectric loss and AC conductivity, as well as the thermal stability of amino acid conjugates containing chalcone or coumarin. The results contribute to understanding their electrical behavior and thermal properties, which are important for potential applications in electronic devices and functional materials.

¹Fatih BİRYAN (Orcid ID: 0000-0001-9198-3329), Kenan KORAN (Orcid ID: 0000-0002-2218-7211), Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye

²Eray ÇALIŞKAN (Orcid ID: 0000-0003-2399-4100), Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bingöl, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatih BİRİYAN, e-mail: fatihbiryan@gmail.com

GİRİŞ

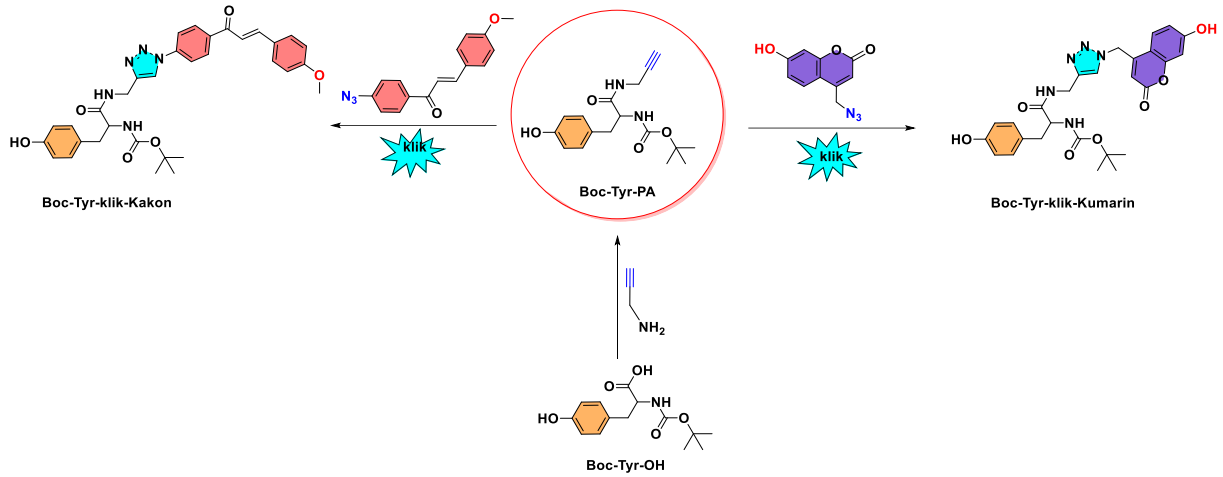
Amino asit konjugatları, amino asitlerin organik/inorganik kimyasal yapıya entegre edildiği organik bileşiklerdir (Arifian, Maharani, Megantara, Gazzali, & Muchtaridi, 2022; Ishii, Minegishi, Lavitpichayawong, & Mitani, 1995; Urbańska & Pawlicki, 2020). Bu konjugatlar, spesifik yapılarına ve elektriksel özelliklerini belirleyen fonksiyonel gruplarına bağlı olarak çeşitli özellikler sergilerler (Singla & Salunke, 2020). Amino asit konjugatlarında bulunan yüklü fonksiyonel gruplar elektrostatik etkileşimlere katılabilir ve çözünürlüğü, kararlılığı ve reaktiviteyi etkileyebilir. Ayrıca, amino asitlerin iyonize olabilen grupları pH değeri değiştiğinde protonasyon veya deprotonasyon reaksiyonlarına girebilir, böylece elektriksel özellikler, çözünürlük ve biyolojik aktivite üzerinde pH duyarlılığı sağlar (Parvathy, Negi, & Srinivas, 2010; Serra et al., 2010).

Kalkonlar, iki aromatik halkanın birbirine bağlı olduğu ve üç karbonlu α,β -doymamış karbonil sistemi içeren bir yapıya sahip organik bileşiklerdir (Karthikeyan et al., 2015). Kalkonlar, uzatılmış konjuge sistemleri ve elektronik yapıları nedeniyle ilginç elektriksel özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerdeki uzatılmış π -konjugasyonu, π -elektronlarının delokalizasyonunu sağlayarak benzersiz elektronik özelliklerini etkiler (Ali et al., 2017; Jain, Kumar, Lamba, Patra, & Mahindroo, 2021). Kalkonların absorpsiyon ve emisyon spektrumu, aromatik halkaların konumuna bağlı grupların ve elektronik etkilerin etkisi altındadır (Kagatkar & Sunil, 2021). Bu özellikler, kalkonların floresan boyalar ve sensörler gibi uygulamalarda kullanılmasını sağlar (Muller, Conradie, & Erasmus, 2012 ; Armaković, Mary, Mary, Pelemiš, & Armaković, 2021). Ayrıca, α,β -doymamış karbonil sistemi sayesinde, kalkonlar yük transferi ve redoks reaksiyonlarına girebilir (Niu, Guan, Zeng, Liu, & Li, 2006). Bu özellikler elektrokimyasal uygulamalarda ve redoks aktif malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Asiri et al., 2014; Tabti et al., 2018).

Kumarinler, bir benzol halkası ve bir α -piron halkası arasındaki yapılarıyla bilinen aromatik bileşiklerdir (Jumal & Sakinah, 2021). Kumarinler çeşitli biyolojik aktivitelerin yanı sıra ilginç elektriksel özelliklere de sahiptir (Kumar et al., 2019; Penta, 2015). Birçok kumarin türevi güçlü floresan özelliklere sahiptir ve bu nedenle floresan probalar ve işaretleyiciler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kumarinlerin floresan emisyon dalga boyu, elektron veren veya elektron çeken süstitüentlerin eklenmesi gibi kimyasal yapıları değiştirilerek ayarlanabilir (Cao et al., 2019; Feng, Gao, Gao, Yin, & Jiao, 2019). Bazı kumarin türevleri fotoiletkenlik sergileyebilir ve fotouyarılma sonrası da elektrik yükü taşıma kapasitesine sahiptir. Bu özellikler kumarinleri organik optoelektronik ve fotovoltaj cihazlarda kullanım için cazip hale getirmektedir (Mukhtar, Mansha, Asim, Shahzad, & Bibi, 2022). Kumarinler elektrokimyasal davranışları nedeniyle redoks reaksiyonlarına girebilirler. Elektrokimyasal özellikleri, süstitüent düzenlemesine bağlı olarak değişebilir ve elektrokimyasal olarak aktif malzemelerin geliştirilmesinde kullanılabilir (Lin et al., 2020; Yan et al., 2021).

Kalkon veya kumarin bileşenleri içeren amino asit konjugatlarının dielektrik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar sınırlıdır. Amino asit konjugatlarının, kalkonların ve kumarinlerin spesifik elektriksel özellikleri kimyasal yapılarına, süstitüentlerine ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişebilir. Kumarin içeren amino asit konjugatları da ilginç dielektrik özelliklere sahiptir. Bu konjugatların dielektrik sabiti, kumarin parçasının yapısı ve ona bağlı spesifik süstitüentlerin yanı sıra amino asit bileşeninden de etkilenebilir. Kumarinin aromatik yapısı ve genişletilmiş π -konjugasyonu, orta ila yüksek dielektrik sabitine katkıda bulunur.

Amino Asit Merkezli Kumarin ve Kalkon Grupları İçeren Hibrit Yapıların Klık Reaksiyonu ile Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi



Şema 1. Tirozin merkezli kumarin ve kalkon hibrit yapılarının genel sentez şeması

Kalkon içeren amino asit konjugatları, aromatik kalkon yapısı ve amino asit bileşenin kombinasyonu nedeniyle ilginç dielektrik özellikler sergileyebilir. Bu konjugatların dielektrik sabiti, kalkon parçası ve ilgili amino asit üzerindeki süstituentlerin doğası ve konumu gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Kalkonlar, genişletilmiş π -konjugasyonları ile nispeten yüksek bir dielektrik sabitine katkıda bulunabilir. Amino asit bileşeninde polarize olabilen grupların varlığı, konjugatın dielektrik sabitini daha da etkilemektedir.

Literatürde kalkon ve kumarin türevli yapıların sentezi ve bir takım fiziksel özelliklerinin incelenmesine yönelik birçok çalışma olmasına rağmen, Boc-Tirozin yapısının modifiye edilerek kalkon ve kumarin gruplarının klık kimyası ile bağlandığı hibrit yapılara ve bu yapıların termal ve dielektrik özelliklerinin birlikte belirlenmesine yönelik çalışmalara rastlanılmamıştır. Bu açıdan mevcut çalışma ile kumarin ve kalkon yan gruplarının bağlanmasıyla elde edilen amino asit konjugatlarının termal bozunma ve beraberinde dielektrik özellikleri araştırarak, literatürdeki bu boşluğun doldurması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Boc-Tyr-OH, 4-metoksi benzaldehit, 7-hidroksi kumarin organik çözücüleri ve bakır (II)sülfat penta hidrat, sodyum askorbat Across'tan temin edilmiştir. NMR çalışmaları için deuterasyonlu çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆ Merck'ten temin edilmiştir. ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarını ölçmek için Bruker DPX 400 MHz spektrometre kullanılmıştır. Kızılötesi analizlerde Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. Dielektrik ölçümleri, bilgisayar kontrollü HIOKI marka IM3536 model empedans analizörü ile 100 Hz ila 20 kHz aralığında kaydedilmiştir.

Boc-Tyr-PA Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

1.0 mmol N- (tert-Butoksikarbonil)-L-tirozin (Boc-Tyr-OH), 1.05 mmol propargil amin ve 1.2 mmol 2-kloro-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin (CDMT) oda sıcaklığında yaklaşık 50 mL asetonitril içeren reaksiyon balonuna ilave edildi. Son olarak N-Metilmorfolin (NMM) reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışımın çözücüsü düşürülmüş basınç altında buharlaştırıldı. Kalıntı etil asetat (yaklaşık 100 ml) içine alındı ve sırasıyla 1 N HCl, NaHCO₃ ve su ile bir kez yıkandı. Organik faz 150 mL'lik bir behere ayrılmış ve istenmeyen su kalıntısını uzaklaştırmak için kuru MgSO₄ eklenmiştir. Süzme işleminden sonra etil asetat tamamen uzaklaştırıldı. Kalıntı 10 ml kloroform içinde çözüldü ve n-hekzan içinde çöktürüldü. Katı süzüldü ve istenen ürünü elde etmek için kurutuldu. Erime noktaları;

lit:137-139 °C, deney: 139-141 °C. Verim85%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 9.18 (s, 1H, -OH), 8.37 (s, 1H, -NH), 7.06 – 7.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.87 – 6.85 (d, J = 8.4 Hz, 1H, -NH), 6.66 – 6.64 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.06 – 4.03 (m, 1H), 3.88 – 3.86 (m, 2H), 3.15 – 3.14 (m, 1H), 2.82 – 2.77 (m, 1H), 2.64 – 2.58 (m, 1H), 1.32 (s, 9H, -C (CH₃)₃). ¹³C APT NMR: 172.11, 156.19, 155.69, 130.57, 128.57, 115.26, 78.40, 73.58, 56.41, 37.16, 28.63, 28.44. Elementel analiz: Molekül formül; C₁₇H₂₂N₂O₄ teorik: C, 64.13; H, 6.97; N, 8.80; hesaplanan: C, 64.26; H, 6.99; N, 8.91 (E. Çalışkan, 2022)

4-metoksi azido kalkon (N₃-Kalkon-OCH₃) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

4-amino kalkon-4-metoksi (1.0 eşdeğer) asidik suda (250 ml) 2N HCl eklenerek 0 °C'de çözüldü. Bu sıcaklıkta sulu NaNO₂ çözeltisi eklendi ve karışım 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra sulu NaN₃ eklenmiş ve reaksiyon oda sıcaklığında bir gece boyunca yürütülmüştür. Karışım etil asetat (100 ml) ile karıştırıldı ve organik kısım ayrıldı. Organik faz MgSO₄ ile kurutuldu ve süzülde. Çözücü düşürülmüş basınç altında uzaklaştırıldı ve kalıntı kahverengi renkli kristal olarak elde edilmek üzere -16 °C'de saklandı. Erime noktaları: lit; 121-122 °C, deneysel; 119-122 °C. Yield 90%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.21 – 8.19 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.87 – 7.86 (m, 4H), 7.28 – 7.26 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.03 – 7.01 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H). ¹³C NMR: 187.84, 161.86, 144.54, 144.47, 134.93, 131.32, 130.98, 127.78, 119.76, 119.66, 114.86, 55.84. (Zarghi et al., 2006)

Boc-Tyr-klik-kalkon-4-OCH₃ bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

Boc-Tyr-PA (1.0 mmol) ve 4-metoksi azido kalkon (E. Çalışkan, 2022) (N₃-Kalkon-OCH₃) THF/H₂O (1:1) içeren (30 ml) reaksiyon balonuna oda sıcaklığında alındı. CuSO₄.5H₂O (0.1 mmol) ve Sodyum askorbat (0.4 mmol) THF/H₂O (1:1) içeren 25 ml'lik beherde karıştırıldı ve birkaç dakika karıştırıldı. Kompleks reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (EtOAc/Hekzan) ile izlendi. Tamamlanan reaksiyon karışımı kırılmış buz içine ilave edildi ve karıştırıldı. Karışım etil asetat (100 ml) ile yıkandı ve organik faz uzaklaştırılarak MgSO₄ ile kurutuldu. Organik çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı ve kalıntı kloroform/hekzan (10 ml/150 ml) içinde çöktürüldü. Elde edilen katı süzülde ve kurutuldu. İstenen ürün kahverengi bir katı olarak elde edildi. Bileşiğin detaylı karakterizasyonu sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 9.19 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.56 (t, J = 5.6 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.08 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.95 – 7.84 (m, 3H), 7.80 (s, 1H), 7.09 – 6.98 (m, 4H), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.68 – 6.56 (m, 2H), 4.55 – 4.28 (m, 2H), 4.08 (dd, J = 8.7, 5.0 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.91 – 2.77 (m, 1H), 2.72 – 2.59 (m, 1H), 1.30 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 28.61, 34.72, 37.10, 55.88, 78.49, 114.91, 115.24, 119.66, 120.12, 121.65, 127.70, 128.58, 130.58, 130.83, 131.49, 137.79, 139.87, 145.08, 146.98, 155.84, 156.17, 162.00, 172.49, 188.23.

HO-Kum-CH₂-N₃ bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu

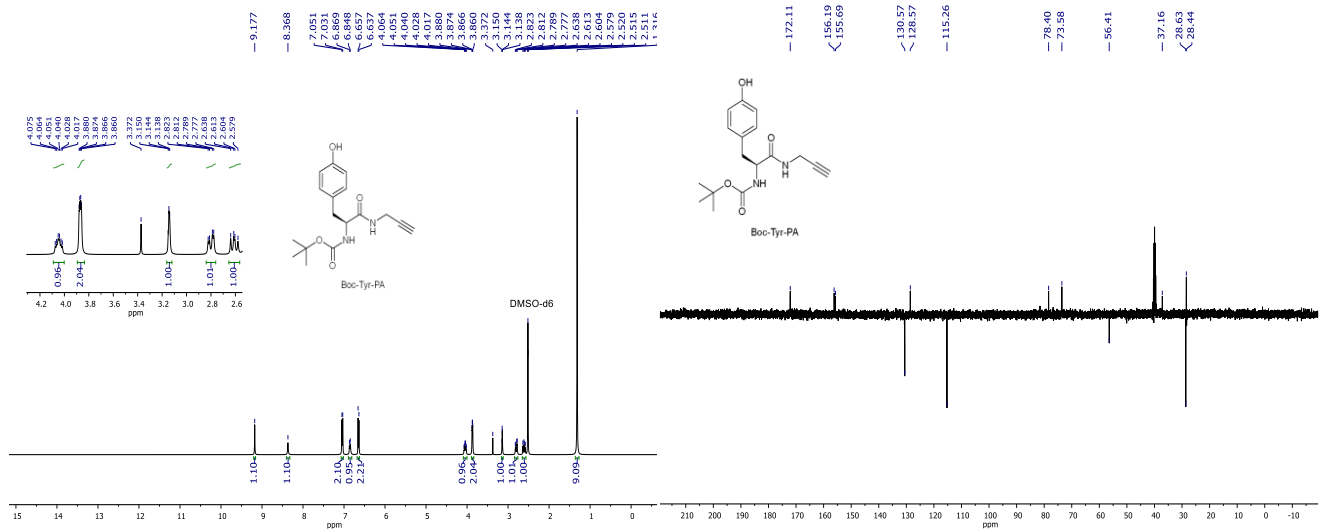
4- (Azidometil)-7-hidroksikumarin (HO-Kum-CH₂-N₃) Bileşiğinin hazırlanması için elde edilen HO-Kum-CH₂-Cl bileşiği asetonitril içerisinde çözüldü ve reaksiyon ortamına 1:2 mol oranında sodyum azid ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla 10 saat reflaks edildi (Duan, Y.C. et al. 2013). Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözü evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı ve etil asetat ile çözüldükten sonra su ile yıkama işlemi yapıldı. Et il asetat fazı toplanarak susuz MgSO₄ ilave edildi ve süzülde. Çözücü uzaklaştırılarak hedef bileşik olan 4- (Azidometil)-7-hidroksikumarin (HO-Kum-CH₂-N₃) saf olarak elde edildi. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 10.70 (s, 1H), 7.55 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.27 (s, 1H), 4.79 (s, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 50.09, 102.92, 109.75, 109.92, 113.56, 126.56, 150.68, 155.60, 160.55, 161.98.

Boc-Tyr-klik-kumarin bileşiğinin sentezi

Boc-Tyr-PA (1.0 mmol) ve 4- (Azidometil)-7-hidroksikumarin (HO-Kum-CH₂-N₃) THF/H₂O (1:1) içeren (30 ml) reaksiyon balonuna oda sıcaklığında alındı. CuSO₄.5H₂O (0.1 mmol) ve Sodyum askorbat (0.4 mmol) THF/H₂O (1:1) içeren 25 ml'lik beherde karıştırıldı ve birkaç dakika karıştırıldı. Kompleks reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (EtOAc/Hekzan) ile izlendi. Tamamlanan reaksiyon karışımı kırılmış buz içine ilave edildi ve karıştırıldı. Karışım etil asetat (100 ml) ile yıkandı ve organik faz uzaklaştırılarak MgSO₄ ile kurutuldu. Organik çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı ve kalıntı kloroform/hekzan (10 ml/150 ml) içinde çöktürüldü. Elde edilen katı süzüldü ve kurutuldu. İstenen ürün kahverengi bir katı olarak elde edildi. Bileşiğin detaylı karakterizasyonu sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 10.70 (s, 1H), 9.16 (s, 1H), 8.42 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.72 (dd, *J* = 67.7, 15.3 Hz, 5H), 5.88 (s, 2H), 5.53 (s, 1H), 4.35 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 4.07 (q, *J* = 7.4, 6.6 Hz, 1H), 2.82 (dd, *J* = 14.0, 4.7 Hz, 1H), 2.72 – 2.54 (m, 1H), 1.29 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 28.61, 34.80, 37.20, 49.60, 56.57, 78.42, 109.54, 115.27, 121.49, 124.28, 125.38, 126.58, 128.61, 130.55, 155.71, 156.18, 160.38, 172.33.

BULGULAR VE TARTIŞMA

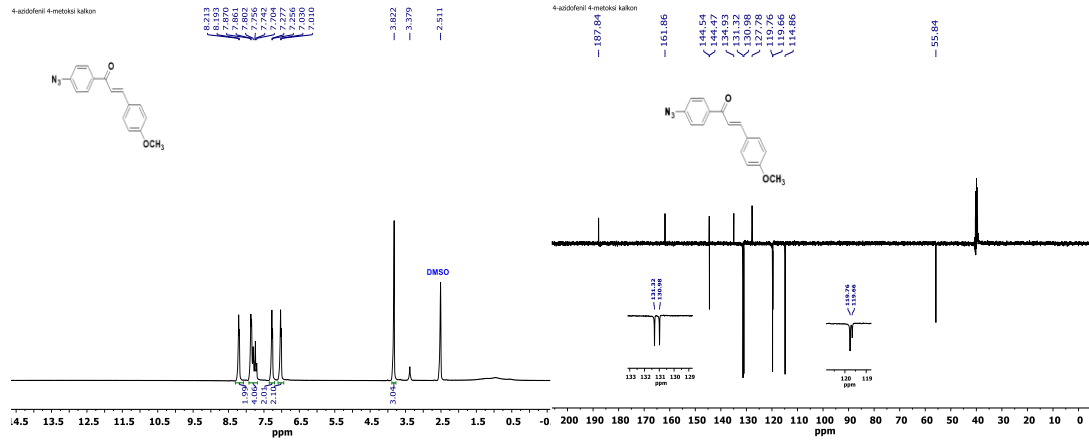
Bu çalışma, tirozin amino asidi kullanılarak 4- (Azidometil)-7-hidroksikumarin ve 4-azidofenil 4-metoksi kalkon bileşikler klık kimyası aracılığı ile sentezlerini, elde edilen amino asit konjugatlarının termal ve dielektrik özelliklerini incelenmiş, literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslamasını içermektedir.



Şekil 1. Boc-Tyr-PA bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumu

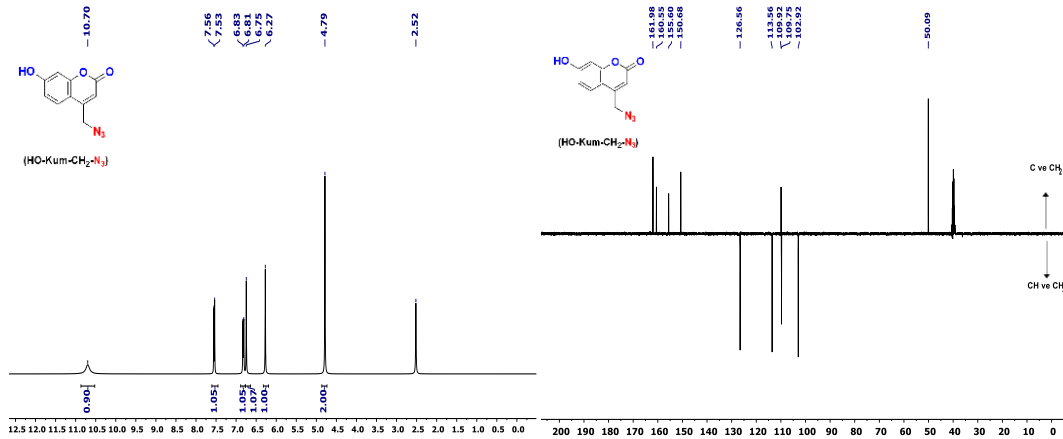
Şekil 1'de Boc-Tyr-PA bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik piklerden olan tirozine ait fenolik –OH protonu 9.18 ppm de, 3.87 ppm de propargil köküne ait –CH₂ protonu, 7.04 ppm ve 6.64 ppm de görülen aromatik –CH protonları ile ¹³C NMR spktrumda ise, 172.1 ppm de amit karbonil karbon piki, 156.2 ppm de yer alan karbamat karbonil karbonu, 28.44 ppm de görünen propargil köküne ait –CH₂ karbonu ve 73.6 ppm deki –CH karbon piklerinin varlığı yapının net şekilde oluştuğunu göstermektedir.

Amino Asit Merkezli Kumarin ve Kalkon Grupları İçeren Hibrit Yapıların Klık Reaksiyonu ile Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi



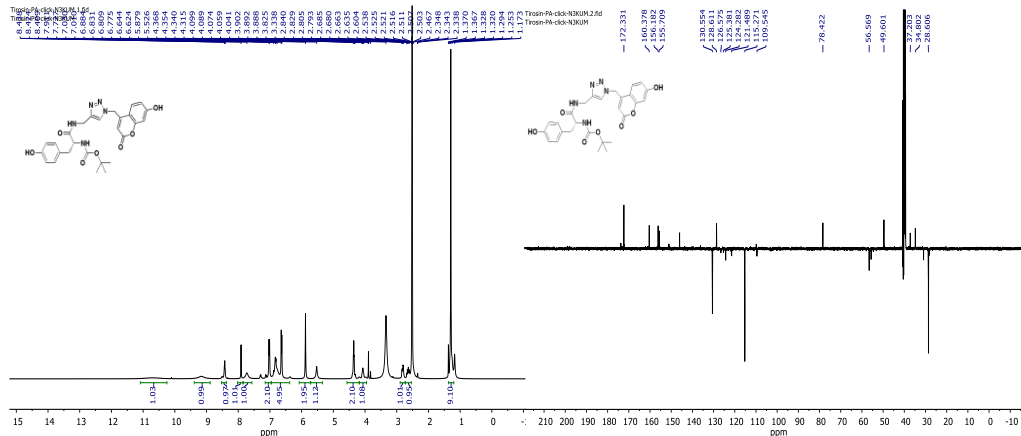
Şekil 2. 4-azidofenil 4-metoksi kalkon bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 2’de yer alan başlangıç kalkon bileşiğine ait NMR spektrumları incelendiğinde, yapıda bulunan metoksi $-\text{OCH}_3$ protonları 3.82 ppmde singlet olarak, aromatik protonların sayısının yapı ile uyumlu olduğu görünmektedir. ^{13}C NMR da ise kalkon karboninin 187.8 ppm deki varlığı ile 55.8 ppm de yer alan metoksi karbon piki ve metoksinin bağlı olduğu ipso karbonun 161.8 ppm deki varlığı yapıya ait en karakteristik pikler olarak gösterilebilir.



Şekil 3. HO-Kum- $\text{CH}_2\text{-N}_3$ bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu

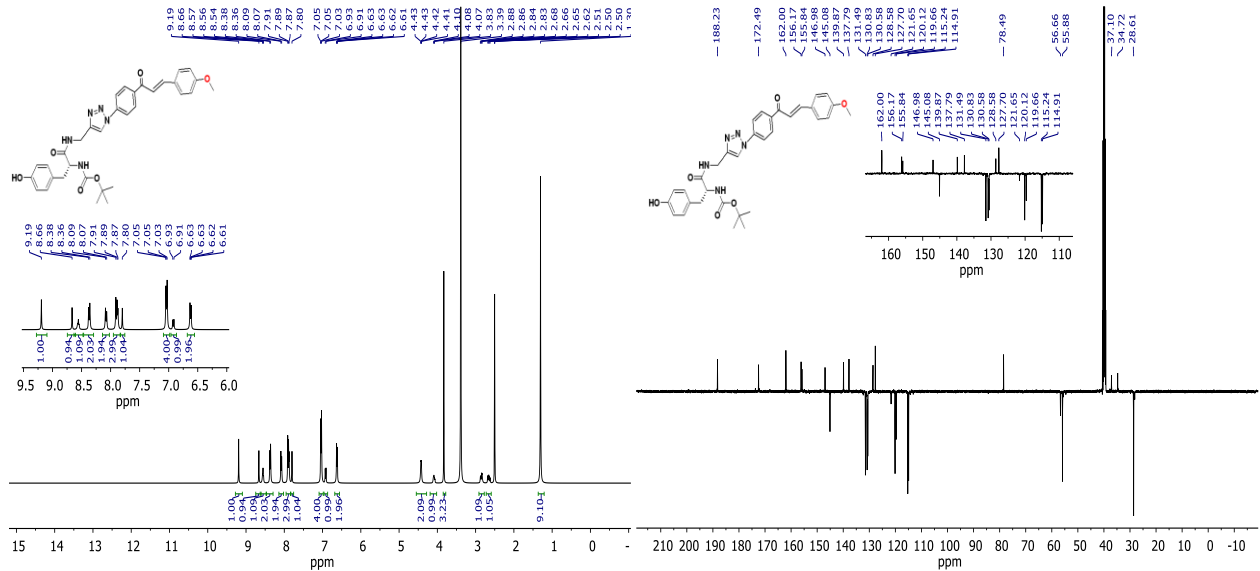
Şekil 3’de azido kumarin bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları yer almaktadır. ^1H NMR spektrumunda, 10.70 ppm de $-\text{OH}$ protonu, 4.79 ppm de $-\text{CH}_2$ protonlarına ait pik ve aromatik bölgedeki $-\text{CH}$ proton pikleri ile ^{13}C NMR spektrumunda görülen 50.1 ppm deki $-\text{CH}_2$ karbon piki, 161.9 ppm deki karbonil ($\text{C}=\text{O}$) karbonu ile OH’in bağlı olduğu karbona ait 160.5 deki pik yapıya ait karakteristik pikler olarak bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4. Boc-Tyr-klik-Kumarin bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu

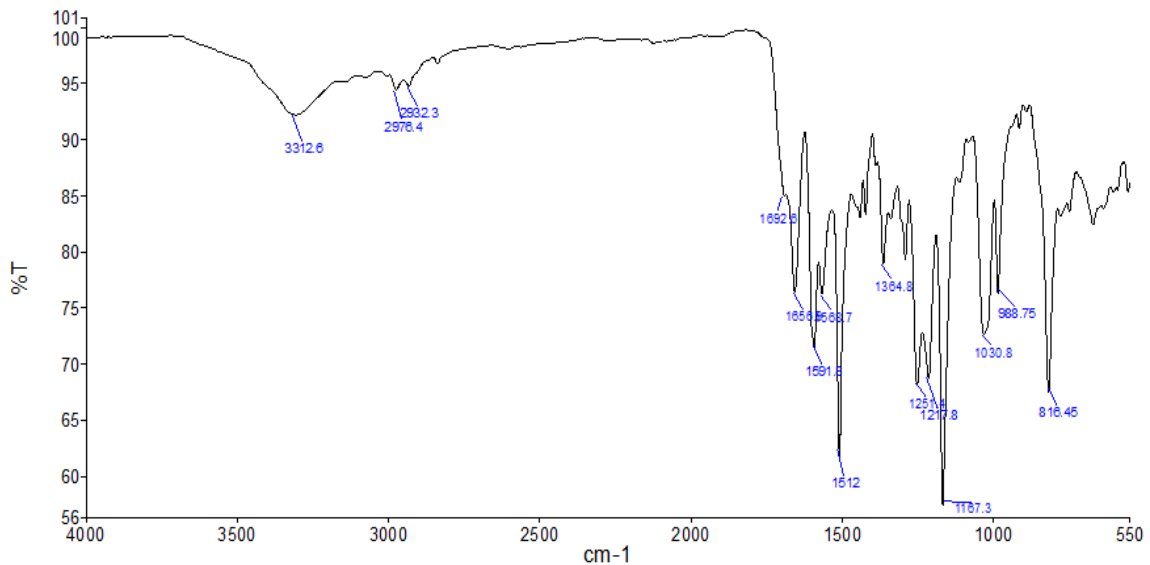
Amino Asit Merkezli Kumarin ve Kalkon Grupları İçeren Hibrit Yapıların Klık Reaksiyonu ile Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 4’de hedef bileşiklerden biri olan Boc-Tyr-klik-kumarin bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları yer almaktadır. Yapıya ait karakteristik pikler olarak, Boc koruma grubuna ait 1.32 ppmde toplam 9 adet $-\text{CH}_3$ protonları, tirozine ait 2.60 ve 2.80 aralığında görülen $-\text{CH}_2$ protonları, yine tirozine ait 8.42 deki fenolik $-\text{OH}$ protonu, 4.36 ppm de görülen kumarine ait $-\text{CH}_2$ proton piki ve aromatik bölgede yer alan $-\text{CH}$ ve $-\text{NH}$ protonlarının varlıkları ile bunlara ek olarak ^{13}C NMR spektrumunda 172.33 ppm deki tirozin amid karbonili ile 160.37 ppm deki kumarin karbonil karbonun varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir.

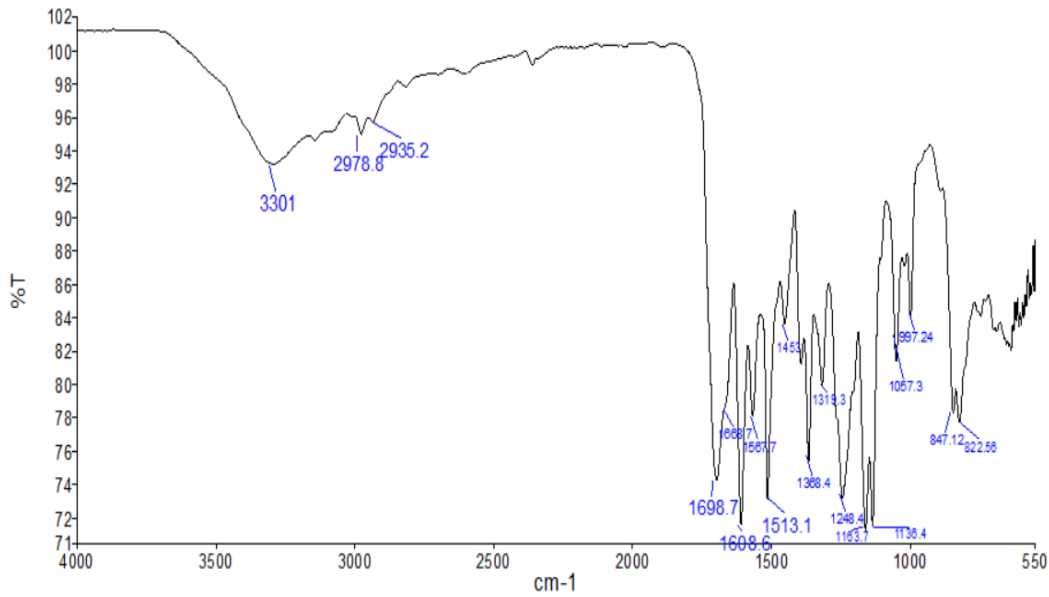


Şekil 5. Boc-Tyr-klik-Kalkon bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 5’de ikinci hedef ürün olan Boc-Tyr-klik-kalkon bileşiğine ait NMR spektrumları görülmektedir. Tirozine ait fenolik $-\text{OH}$ 9.19 ppmde, 3.83 ppm de metoksi protonlarına ait pik, 2.88 ile 2.62 ppm aralığında tirozine ait $-\text{CH}_2$ protonları, 6.63 de ise propargil kökünden kalan $-\text{CH}_2$ proton piki yer almaktadır. Karbon NMR spektrumunda ise kalkon yapısına ait karakteristik karbonil piki 188.23 ppmde, amino asitten gelen amit karbonili ise 172.49 ppmde görülürken klık kısmına ait $-\text{CH}_2$ karbon piki 34.72 ppm de görülmektedir. Diğer tüm pikler yapı ile uyum sağlamaktadır.



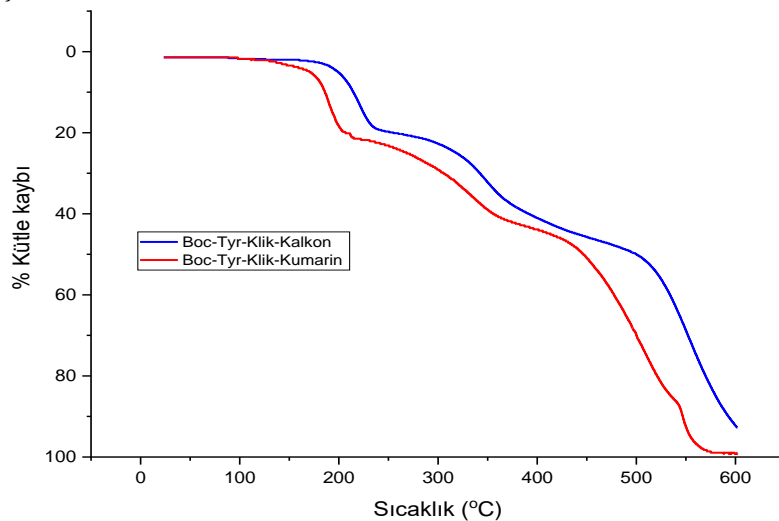
Şekil 6. Boc-Tyr-klik-kalkon bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 7. Boc-Tyr-Klik-Kumarin Bileşiğinin FT-IR Spektrumu (ATR)

Termal özellikleri

Amino asit konjugatlarının termal özelliklerinin incelenmesi için Shimzadzu DTG-60 birleşik sistemi kullanıldı. Yaklaşık olarak 5 mg numune ile gerçekleştirilen analizler azot atmosferinde oda sıcaklığından itibaren 600 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtıldı. Elde edilen TGA eğrileri Şekil 9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Amino asit konjugatlarının termogramları incelendiğinde kumarin ve kalkon içeriğine göre termal kararlılığın gözle görünür bir şekilde değiştiği açıkça görülmektedir. Her iki hibrit yapı için de üç basamaklı bir termal bozunma gerçekleşmiştir. Kalkon içeren konjugatın kumarin içeren konjugata göre termal kararlılığının bütün aşamalarda daha yüksek olduğu görülmektedir. Boc-Tyr-Klik-Kumarin için başlangıç bozunma sıcaklığı 176 °C iken Boc-Tyr-Klik-Kalkon için bu değer 204 °C olarak belirlenmiştir. Ayrıca %50 kütle kaybına karşılık gelen sıcaklıklar Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon için sırasıyla 445 °C ve 510 °C'dir. Bileşiklerin 500 °C'deki atık miktarları ise %29 ve %51 olarak belirlenmiştir ve termal özellikleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

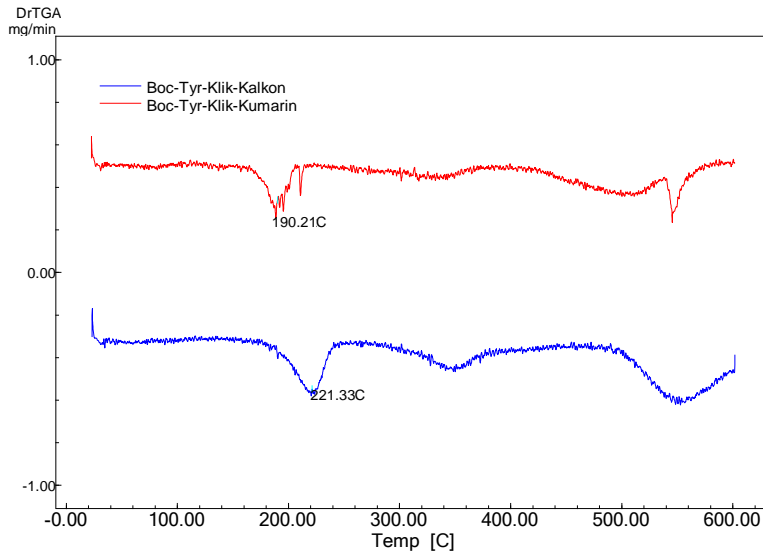


Şekil 9. Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon yapılarının karşılaştırmalı TGA eğrileri

Literatürde kalkon grubu içeren yapılar üzerinde yapılan bazı çalışmalarda başlangıç bozunma sıcaklıkları 252 °C (Çelik & Coşkun, 2018), 298 °C (Biryant & Pihtili, 2020) ve 318 °C (E. Çalışkan, Biryant, F. & Koran, K., 2021) olarak rapor edilmiştir. Benzer şekilde kumarin grubu içeren organik yapıların başlangıç bozunma sıcaklıkları 321 °C (A. Kurt, 2017) ve 311 °C (A. Kurt, Ayhan, A. F. & Koca, M., 2018) olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda ayrıca %50 kütle kaybına karşılık gelen sıcaklık değerleri ve 500 °C'deki artık miktarları da Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon yapıları için olan değerlerden daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebinin amino asit ve kalkon/kumarin bileşiklerinin birbirine klık kimyası ile bağlanması sonucu oluşan triazol köprüsünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yapının düşük termal kararlılığından dolayı termal özellikleri daha düşük çıkmıştır.

Tablo 1. Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon yapılarına ait termal analiz sonuçları

Örnek	T _{baş} (°C)	T _{%50} (°C)	500 °C'deki %Atık	600 °C'deki %Atık
Boc-Tyr-Klik-Kalkon	204	510	51	9
Boc-Tyr-Klik-Kumarin	176	445	29	0



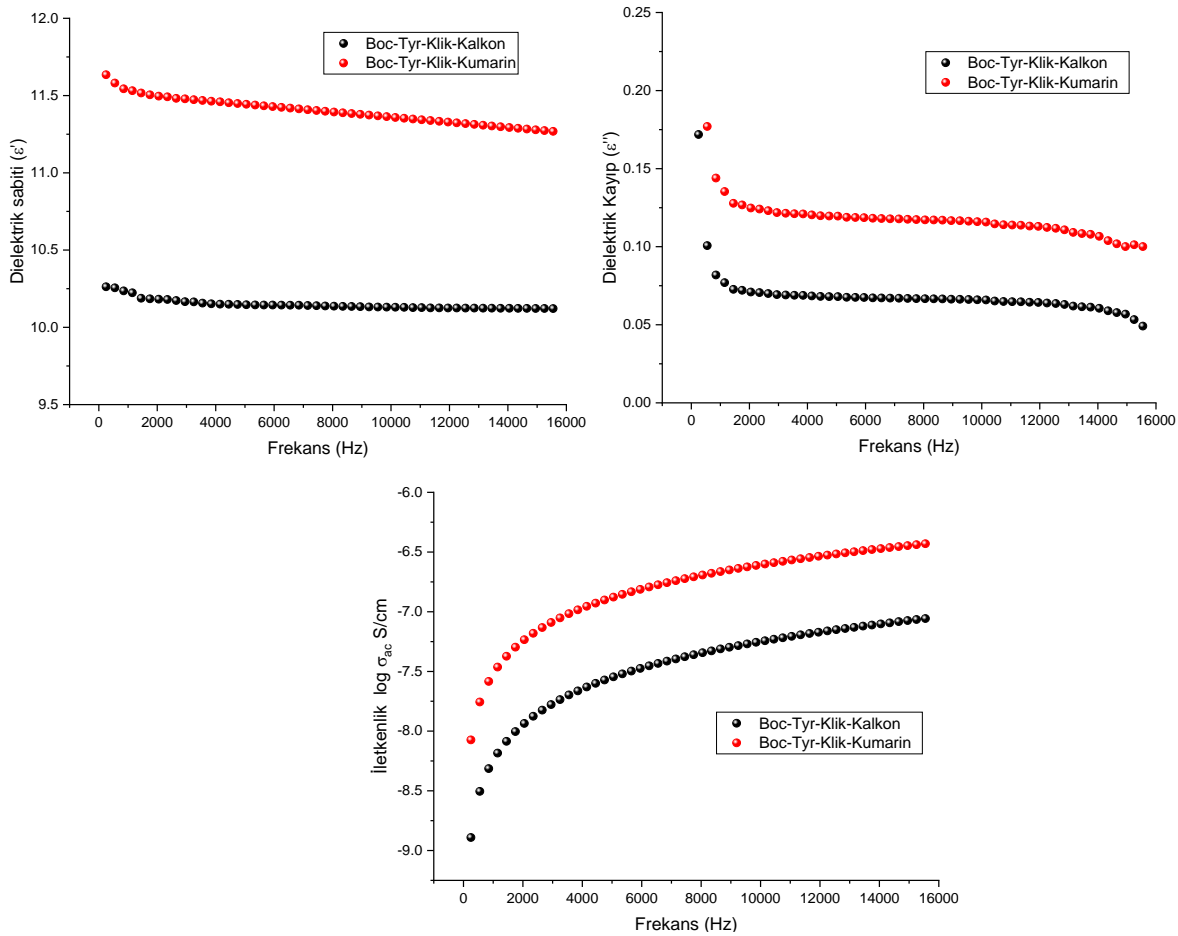
Şekil 10. Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon yapılarının türev eğrileri

Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon yapılarının türev eğrileri Şekil 10'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu eğrilerden de görüldüğü üzere Boc-Tyr-Klik-Kumarin yapısı için maksimum bozunma sıcaklığı 190 °C iken Boc-Tyr-Klik-Kalkon 221 °C olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre kumarin yapısının termal kararlılığı kalkon yapısına göre nispeten daha düşüktür ve yapıdan daha önce ayrılmaktadır.

Dielektrik ölçümler

Amino asit konjugatlarının dielektrik özelliklerini belirlemek için, katı numuneler oda sıcaklığında 4 ton basınç altında 13 mm çapında diskler haline getirilmiştir. Yüzey alanı, peletlerin kalınlığı 0,001 mm hassasiyetle dijital bir kumpas ile ölçülerek hesaplanmıştır. Kapasitans (Cp), kayıp faktörü (DF) ve iletkenlik (Gp) değerleri bilgisayar kontrollü HIOKI marka IM3536 model empedans analizörü ile 100 Hz ila 16 kHz aralığında kaydedilmiştir. Kompozitlerin dielektrik ölçümleri oda sıcaklığında 3 kez tekrarlanmıştır. Hesaplanan parametreler birbirine çok yakın olarak belirlenmiş ve grafikler için değerlerin aritmetik ortalaması kullanılmıştır.

Amino Asit Merkezli Kumarin ve Kalkon Grupları İçeren Hibrit Yapıların Klık Reaksiyonu ile Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi



Şekil 11. Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon yapılarının dielektrik özelliklerinin frekansla değişimi

Tablo 2. Hedef bileşiklere ait dielektrik parametrelerin sonuçları

Örnek	Dielektrik sabiti	Dielektrik kayıp	İletkenlik σ_{ac}	$\log \sigma_{ac}$
Boc-Tyr-Klik-Kumarin	10.23	0.078	5.701×10^{-9}	-7.517
Boc-Tyr-Klik-Kalkon	11.53	0.137	3.035×10^{-9}	-8.243

Boc-Tyr-Klik-Kumarin ve Boc-Tyr-Klik-Kalkon yapılarının dielektrik özelliklerinin frekans ile değişimi Şekil 11’de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü üzere dielektrik sabiti ve dielektrik kaybın değerleri düşük frekans bölgesinde frekans artıkça aniden azalmakta, daha yüksek frekanslarda ise neredeyse sabit bir değerde kalmaktadır.

Düşük frekans değerlerinde arayüzey, atomik ve elektronik polarizasyonların varlığı bu durumu açıklamaktadır. Atomik ve elektronik polarizasyonlar ani etkileşimlerdir ve dielektrik sabitinin frekans bağımlılığını önemli ölçüde etkilemezken, arayüzey polarizasyonunun etkisi yüksektir ve özellikle düşük frekanslarda dielektrik özellikleri en çok etkileyen mekanizmadır (Chen, Wang, Pan, & Zhang, 2014; Li, Cordovez, & Karbhari, 2003).

Araştırma grubumuz tarafından yürütülen bir dizi çalışmada kalkon, oksim ve antrasen gibi çeşitli gruplarla donanmış siklotrifosfazenlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve elektriksel ölçümleri analiz edilmiştir. İlk çalışmada, çeşitli kalkon bileşikleri içeren siklotrifosfazenlerin elektriksel deneyleri modarete dielektrik sabiti ($\epsilon' = 2.61$) ile sonuçlanmıştır (Koran et al., 2014). İkinci bir çalışmada ise Eu^{+3} ile katılanmış kalkon sübtitüe siklotrifosfazenlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve dielektrik sabitlerinin başlangıç bileşiklerine kıyasla 2 kat arttığı ($\epsilon' = 6,17$) ölçülmüştür (Koran, Özen, Biryay, Demirelli, & Görgülü, 2016). 2016’da yayınlanan bir başka çalışmada ise oksim sübtitüe siklofosfazenler sentezlenmiş ve elektriksel ölçümler sonucunda

aromatik oksim gruplarına sahip fosfazenlerin dielektrik sabitleri önceki çalışmalarda olduğu gibi kalkonlara kıyasla biraz daha yüksek ($\epsilon' = 7.87$) çıkmıştır (Koran, Özen, Biryhan, & Görgülü, 2016).

Bu çalışmada elde edilen Boc-Tyr-Klik-Kalkon ve Boc-Tyr-Klik-Kumarin hibrit yapılarının 1kHz frekansta oda sıcaklığındaki dielektrik sabitleri sırasıyla 10.23 ve 11.53 olarak hesaplanmıştır. Bu değerleri literatürde daha önce yapılan çalışmalarımıza göre daha yüksektir. Bunun nedeninin klik reaksiyonu ile oluşan trizaol halkasının elektrik alan altında daha çok polarize olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde dielektrik kayıp değerleri de sırasıyla 0.078 ve 0.137 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bileşiklerin alternatif akım iletkenlikleri 1 kHz için 3.035×10^{-9} S/cm ve 5.701×10^{-9} S/cm olarak hesaplanmıştır. Bu iki bileşik için dielektrik özellikleri kıyaslandığında kumarin içeren hibrit yapının elektrik alanda daha iyi polarize olduğundan dolayı değerleri daha yüksek çıkmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada, Boc-Tirozin bileşiği propargil amin ile modifiye edilerek azit-kalkon ve azit-kumarin gruplarının klik kimyası ile birbirine bağlanması sonucu yeni hibrit yapılar elde edilmiştir. Sentezlenen bu yapıların karakterizasyonları FT-IR, ^1H ve ^{13}C -APT NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Termal kararlılıkların belirlenmesi için TGA termal analiz metodu kullanıldı. Bu amaç için azot atmosferi altında $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında oda sıcaklığından $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar TGA ölçümleri alındı ve birbiri ile karşılaştırıldı. Kalkon içeren konjugatın kumarin içeren konjugata göre termal kararlılığının bütün aşamalarda daha yüksek olduğu görülmektedir. Boc-Tyr-Klik-Kumarin için başlangıç bozunma sıcaklığı $176\text{ }^\circ\text{C}$ iken Boc-Tyr-Klik-Kalkon için bu değer $204\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bileşiklerin dielektrik özellikleri 100 Hz-16 kHz frekans aralığında oda sıcaklığında empedans analizör ile incelendi. Oda sıcaklığında 1 kHz deki dielektrik sabiti Boc-Tyr-Klik-Kalkon ve Boc-Tyr-Klik-Kumarin hibrit yapılarının sırasıyla 10.23 ve 11.53 olarak hesaplanmıştır. Alternatif akım iletkenlikleri 1 kHz için 3.035×10^{-9} S/cm ve 5.701×10^{-9} S/cm olarak hesaplanmıştır. Boc-Tyr-Klik-Kumarin bileşiği elektrik alanda daha iyi polarize olduğundan dolayı dielektrik değerleri daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde sentezlenen bu yeni hibrit yapıların alternatif akım iletkenliği frekansa duyarlılık göstermiştir. Bu tür malzemeler dielektrik kapasitörü, elektriksel yalıtkan, ya da mikrodalga aygıtlarının parçaları gibi kullanım alanlarına sahiptirler.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı FF.23.26 no'lu proje kapsamında destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP)'ne teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Ali, M. K. M., Elzupir, A. O., İbrahim, M. A., Suliman, I. I., Modwi, A., İdriss, H., & İbnaouf, K. H. (2017). Characterization of optical and morphological properties of chalcone thin films for optoelectronics applications. *Optik*, *145*, 529-533. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.08.044>
- Arifian, H., Maharani, R., Megantara, S., Gazzali, A. M., & Muchtaridi, M. (2022). Amino-Acid-Conjugated Natural Compounds: Aims, Designs and Results. *Molecules*, *27* (21), 7631.

- Arnaković, S. J., Mary, Y. S., Mary, Y. S., Pelemiš, S., & Arnaković, S. (2021). Optoelectronic properties of the newly designed 1,3,5-triazine derivatives with isatin, chalcone and acridone moieties. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1197, 113160. doi:<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113160>
- Asiri, A. M., Marwani, H. M., Alamry, K. A., Al-Amoudi, M. S., Khan, S. A., & El-Daly, S. A. (2014). Green synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of bis-chalcones. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2), 799-809.
- Biryhan, F., & Pihtili, G. (2020). Fabrication of a novel acrylate polymer bearing chalcone and amide groups and investigation of its thermal and isoconversional kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139 (6), 3857-3870. doi:10.1007/s10973-019-09243-z
- Cao, D., Liu, Z., Verwilst, P., Koo, S., Jangjili, P., Kim, J. S., & Lin, W. (2019). Coumarin-Based Small-Molecule Fluorescent Chemosensors. *Chem Rev*, 119 (18), 10403-10519. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00145
- Chen, Y., Wang, S., Pan, F., & Zhang, J. (2014). A Numerical Study on Electrical Percolation of Polymer-Matrix Composites with Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 614797. doi:10.1155/2014/614797
- Duan, Y.C., Ma, Y.C., Zhang, E., Shi X.J., Wang, M.M. Ye, X.W. Liu, H.M. (2013). Design and synthesis of novel 1, 2, 3-triazole-dithiocarbamate hybrids as potential anticancer agents. *Eur. J. Med. Chem*, 62,11- 19.
- Çalışkan, E. (2022). Chemoselective Synthesis of Tyrosine-Based Polymers and Comparison of Their Thermal, Kinetic, and Dielectric Properties. *ChemistrySelect*, 7 (29), e202202010. doi:<https://doi.org/10.1002/slct.202202010>
- Çalışkan, E., Biryhan, F. & Koran, K. (2021). Kalkon Grubu Taşıyan Yeni Akrilamit Polimerinin Hazırlanması, Kinetik ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi *Journal of the Institute of Science and Technology* (11), 2903-2915 doi:<https://doi.org/10.21597/jist.910689>
- Çelik, T., & Coşkun, M. F. (2018). Dielectric and thermal properties of the methacrylate polymer bearing chalcone side group. *Journal of Molecular Structure*, 1157, 239-246. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.057>
- Feng, S., Gao, Q., Gao, X., Yin, J., & Jiao, Y. (2019). Fluorescent sensor for copper (II) ions based on coumarin derivative and its application in cell imaging. *Inorganic Chemistry Communications*, 102, 51-56. doi:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.012>
- Ishii, H., Minegishi, M., Lavitpichayawong, B., & Mitani, T. (1995). Synthesis of chitosan-amino acid conjugates and their use in heavy metal uptake. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17 (1), 21-23. doi:[https://doi.org/10.1016/0141-8130\(95\)93513-W](https://doi.org/10.1016/0141-8130(95)93513-W)
- Jain, S., Kumar, S., Lamba, B. Y., Patra, J., & Mahindroo, N. (2021). Nanocatalysts: Applications in synthesis of chalcones – a review. *Synthetic Communications*, 51 (1), 1-12. doi:10.1080/00397911.2020.1817941
- Jumal, J., & Sakinah, N. (2021). Synthesis, characterization, and applications of coumarin derivatives: a short review. *Malaysian Journal of Science Health & Technology*, 7 (1), 62-68.
- Kagatkar, S., & Sunil, D. (2021). Aggregation induced emission of chalcones. *Chemical Papers*, 75 (12), 6147-6156. doi:10.1007/s11696-021-01793-7
- Karthikeyan, C., S. H. Narayana Moorthy, N., Ramasamy, S., Vanam, U., Manivannan, E., Karunakaran, D., & Trivedi, P. (2015). Advances in Chalcones with Anticancer Activities. *Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery*, 10 (1), 97-115.
- Koran, K., Özen, F., Biryhan, F., Demirelli, K., & Görgülü, A. O. (2016). Eu³⁺-doped chalcone substituted cyclotriphosphazenes: Synthesis, characterizations, thermal and dielectrical properties. *Inorganica Chimica Acta*, 450, 162-169. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.043>
- Koran, K., Özen, F., Biryhan, F., & Görgülü, A. O. (2016). Synthesis, structural characterization and dielectric behavior of new oxime-cyclotriphosphazene derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1105, 135-141. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.048>
- Koran, K., Özen, F., Torğut, G., Pihtili, G., Çil, E., Orhan Görgülü, A., & Arslan, M. (2014). Synthesis, characterization and dielectric properties of phosphazenes containing chalcones. *Polyhedron*, 79, 213-220. doi:<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.070>
- Kumar, A., Baccoli, R., Fais, A., Cincotti, A., Pilia, L., & Gatto, G. (2019). Substitution effects on the optoelectronic properties of coumarin derivatives. *Applied Sciences*, 10 (1), 144.

- Kurt, A. (2017). Kumarin Yan Grup İçeren Poli (3-Benzoil Kumarin-7-il-Metakrilat) Homopolimerinin Termal Bozunma Kinetiği *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7 (4), 113-121
- Kurt, A., Ayhan, A. F. & Koca, M. (2018). Synthesis and Characterization of Coumarin Derived Copolymers. *Sakarya University Journal of Science*, 22, 880-887. doi:https://doi.org/10.16984/sofenbilder.322354
- Li, Y., Cordovez, M., & Karbhari, V. M. (2003). Dielectric and mechanical characterization of processing and moisture uptake effects in E-glass/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 34 (4), 383-390. doi:https://doi.org/10.1016/S1359-8368 (02)00133-6
- Lin, X., Fang, Z., Zeng, C., Zhu, C., Pang, X., Liu, C., . . . Guo, K. (2020). Continuous Electrochemical Synthesis of Iso-Coumarin Derivatives from o- (1-Alkynyl) Benzoates under Metal- and Oxidant-Free. *Chemistry – A European Journal*, 26 (60), 13738-13742. doi:https://doi.org/10.1002/chem.202001766
- Mukhtar, A., Mansha, A., Asim, S., Shahzad, A., & Bibi, S. (2022). Excited State Complexes of Coumarin Derivatives. *Journal of Fluorescence*, 32 (1), 1-17. doi:10.1007/s10895-021-02807-z
- Muller, T. J., Conradie, J., & Erasmus, E. (2012). A spectroscopic, electrochemical and DFT study of para-substituted ferrocene-containing chalcone derivatives: Structure of FcCOCHCH (p-tBuC6H4). *Polyhedron*, 33 (1), 257-266.
- Niu, C.-G., Guan, A.-L., Zeng, G.-M., Liu, Y.-G., & Li, Z.-W. (2006). Fluorescence water sensor based on covalent immobilization of chalcone derivative. *Analytica Chimica Acta*, 577 (2), 264-270. doi:https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.046
- Parvathy, K. S., Negi, P. S., & Srinivas, P. (2010). Curcumin–amino acid conjugates: Synthesis, antioxidant and antimutagenic attributes. *Food Chemistry*, 120 (2), 523-530. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.047
- Penta, S. (2015). *Advances in structure and activity relationship of coumarin derivatives*: Academic Press.
- Serra, V. V., Zamarrón, A., Faustino, M. A. F., Cruz, M. C. I.-d. I., Blázquez, A., Rodrigues, J. M. M., . . . Sanz-Rodríguez, F. (2010). New porphyrin amino acid conjugates: Synthesis and photodynamic effect in human epithelial cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18 (16), 6170-6178. doi:https://doi.org/10.1016/j.bmc.2010.06.030
- Singla, P., & Salunke, D. B. (2020). Recent advances in steroid amino acid conjugates: Old scaffolds with new dimensions. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 187, 111909. doi:https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111909
- Tabti, S., Djedouani, A., Aggoun, D., Warad, I., Rahmouni, S., Romdhane, S., & Fouzi, H. (2018). New Cu (II), Co (II) and Ni (II) complexes of chalcone derivatives: Synthesis, X-ray crystal structure, electrochemical properties and DFT computational studies. *Journal of Molecular Structure*, 1155, 11-20. doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.084
- Urbańska, K., & Pawlicki, M. (2020). Porphyrin–Amino Acid Conjugates. *J Org Chem*, 85 (12), 8196-8202. doi:10.1021/acs.joc.0c00335
- Yan, M., Xin, J., Fan, L., Ye, J., Xiao, T., Huang, J., & Yang, X. (2021). Electrochemistry and Electrochemiluminescence of Coumarin Derivative Microrods: Mechanism Insights. *Analytical Chemistry*, 93 (7), 3461-3469. doi:10.1021/acs.analchem.0c04783
- Zarghi, A., Zebardast, T., Hakimion, F., Shirazi, F. H., Praveen Rao, P. N., & Knaus, E. E. (2006). Synthesis and biological evaluation of 1,3-diphenylprop-2-en-1-ones possessing a methanesulfonamido or an azido pharmacophore as cyclooxygenase-1/-2 inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14 (20), 7044-7050. doi:https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.06.022

Atf İçin: Biçer, A. (2024). Pirazol Yapısı İçeren Yeni Heteroarilakrilonitril Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 326-332.

To Cite: Biçer A. (2024). Synthesis and Characterization of Novel Heteroarylacrylonitrile Derivatives Containing Pyrazole Scaffold. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 326-332.

Synthesis and Characterization of Novel Heteroarylacrylonitrile Derivatives Containing Pyrazole Scaffold

Abdullah BİÇER¹

Öne Çıkanlar:

- Pirazol yapısı içeren yeni heteroarilakrilonitril türevleri (5a-d) sentezlendi
- Potansiyel yeni AChE inhibitörü heteroarilakrilonitril türevleri sentezlendi
- Bileşikler ¹H ve ¹³C NMR ve FTIR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.

ÖZET:

2,3-disubstitüe akrilonitril türevleri, biyoaktiviteleri ve birçok biyoaktif molekül için başlangıç bileşikleri olarak rol oynamaları nedeniyle medisinadaki en önemli moleküller arasındadır. Birçok heterosiklik yapı AChE enzim inhibitörü olarak araştırılmıştır. Günümüzde, E/Z akrilonitril türevleri yeni AChE inhibitörleri olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmada Knoevenagel kondenzasyonu kullanılarak yeni heteroarilakrilonitril bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, pirazol aldehit türevinin (4) çeşitli asetonitril bileşikleriyle reaksiyonlarından 2. ve 3. pozisyonlarda aril ve heteroaril yapılarının olduğu akrilonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Pirazol halkası içeren sentezlenen yeni heteroarilakrilonitril türevleri (5a-d) potansiyel AChE inhibitörleridir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler:

- Arilakrilonitril
- Knoevenagel
- Pirazol
- AChE inhibitör

Synthesis and Characterization of Novel Heteroarylacrylonitrile Derivatives Containing Pyrazole Scaffold

Highlights:

- Novel heteroarylacrylonitrile derivatives (5a-d) containing pyrazole scaffold synthesized
- Potential new AChE inhibitor heteroarylacrylonitrile derivatives synthesized.
- Compounds have been characterized by ¹H and ¹³C NMR and FTIR spectroscopies

ABSTRACT:

2,3-disubstituted acrylonitriles derivatives are among the most important molecules in medicinal chemistry due to their bioactivity and their role as starting compounds for many bioactive molecules. Many heterocyclic structures have been investigated as AChE enzyme inhibitors. Nowadays, E/Z acrylonitrile derivatives are being studied as new AChE inhibitors. This study aimed to synthesis new heteroaryl-acrylonitrile compounds using Knoevenagel condensation. In this context, acrylonitrile compounds with aryl and heteroaryl structures at positions 2 and 3 (respectively) were synthesized from the reactions of pyrazole aldehyde derivative (4) with various acetonitrile compounds. Synthesized novel heteroarylacrylonitrile derivatives (5a-d) containing pyrazole ring are potential AChE inhibitors. The structures of the synthesized compounds were elucidated by FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques.

Keywords:

- Arylacrylonitrile
- Knoevenagel
- Pyrazole
- AChE Inhibitors

¹ Abdullah Biçer ([Orcid ID: 0000-0003-4648-1834](https://orcid.org/0000-0003-4648-1834)), Bilecik Şeyh Edebali University, Scientific Research Projects Coordinatorship, Bilecik, Türkiye

* Corresponding Author: Abdullah Biçer, e-mail: abdullah.bicer@bilecik.edu.tr

INTRODUCTION

Knoevenagel condensation is one of the most useful methods for the synthesis of methylene active compounds such as 3-aryl-2-heteroaryl compounds. Arylacrylonitriles are important compounds used in the synthesis of many bioactive molecules such as flavonoid pigments and vitamin A (Fringuelli et al., 1994). Heteroaryl acrylonitrile derivatives have a wide range of diverse physical and biological properties (Özen et al., 2016b). Anticancer, antibacterial, antioxidant, antitubercular, antibacterial, antiproliferative activity properties of such compounds have been reported in the literature (Özen et al., 2016b, 2016a; Xavier et al., 2023).

2,3-disubstituted acrylonitriles containing a heteroaromatic structure at the 2 position have also attracted great interest due to their versatile biological activities (Unsal Tan & Zengin, 2022). These compounds have been shown to have antihyperglycemic, antimalarial, anti-inflammatory, antioxidant and antiviral properties, as well as the ability to inhibit the enzyme acetylcholinesterase (AChE) (De La Torre et al., 2012a; De-la-Torre et al., 2016; Unsal Tan & Zengin, 2022; Takla et al. 2017). Arylacrylonitriles are used to produce LEDs (light emitting diodes) (Gómez et al., 1999; Maruyama et al., 1999). It is also used as a fluorescence probe for the detection of intramolecular thiols (Kwon et al., 2011). The CMONS(Cyano-MethOxy-Nitro-Stilbene) molecule is a chromophore structure and is a luminescent compound under standard UV lamp (Sanz et al., 2001).

Pyrazole derivatives are remarkable molecular structures for the search for new biologically active molecules. By incorporating a pyrazole group into various heterocyclic ring systems, biologically important molecules are synthesized (Abu-Hashem et al., 2010; Siddiqui et al., 2011). Many pyrazole derivatives have a broad spectrum of biological activity (Girisha et al., 2010). Some drugs, such as celecoxib and rimonabant, have a pyrazole ring in their molecular structure (Katritzky et al., 2001).

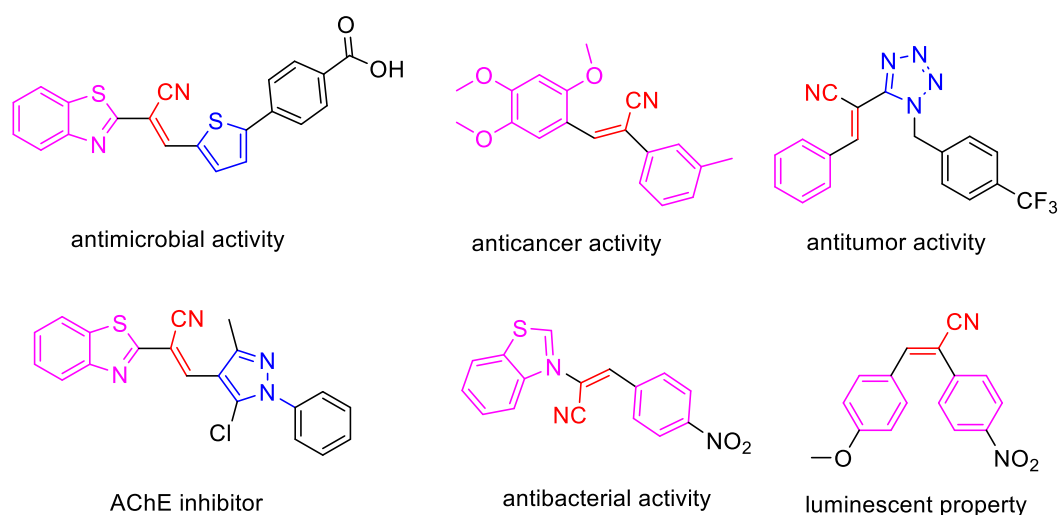


Figure 1. Some bioactive acrylonitrile derivatives

Many heterocyclic structures with AChE inhibitory activity have been synthesized so far. Many of these structures have shown bioavailability problems and negative side effects (Mukherjee et al., 2007; Schulz, 2003). Therefore, the synthesis of new molecular structures as AChE inhibitors is always important. The new structures to be synthesized may be used in the treatment of Alzheimer Disease (AD). Today, E/Z acrylonitrile derivatives attract attention as new AChE inhibitors (De La Torre et al., 2012b; Parveen et al., 2014).

Catalysts such as P_2O_5/SiO_2 , $ZnCl_2$ and SiO_2Cl are used in the synthesis of aryl acrylonitrile derivatives (Siddiqui et al. 2013; Parveen et al. 2014; Parveen et al. 2019). Arylacrylonitrile derivatives are an attractive molecular scaffold that can be used in the synthesis of new bioactive molecules such as chromenes (Takla et al. 2017; Anas 2022).

In this study, new acrylonitrile derivatives containing pyrazole ring at the 2 position and aryl ring at the 3 position, which are among the heteroarylacrylonitrile derivatives that have an important place in the literature, have been synthesized.

MATERIALS AND METHODS

All chemicals were commercially available and used without further purification. Melting points were determined in a Gallenkamp melting point apparatus. FTIR spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer using a KBr disk in the range $4000-400\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DPX 400 MHz spectrometer using $CDCl_3$ as solvent.

The pyrazole ring was synthesized by cyclocondensation of acetylacetone and phenyl hydrazine. Then, pyrazole derivative containing formyl group (4) was synthesized by Vilsmeier Haack's formylation of compound (3) using $POCl_3/DMF$ (Genin et al., 2000; Biçer et al., 2022; Biçer & Altundaş, 2023). In the last step, the target products (5a-d) molecules were synthesized by using Knoevenagel reaction of compound (4) with aryl-acrylonitrile derivatives (Özen et al., 2016b) (Figure 2 and 3).

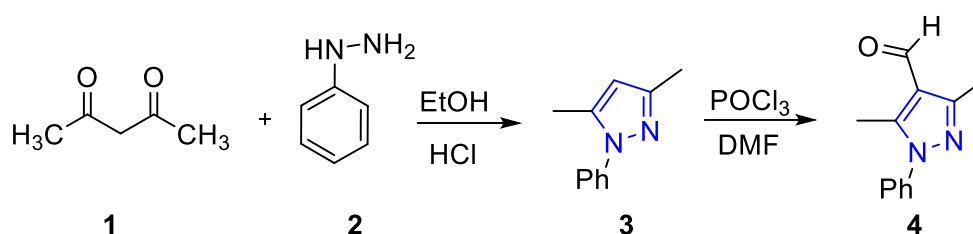


Figure 2. Synthesis of 3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde

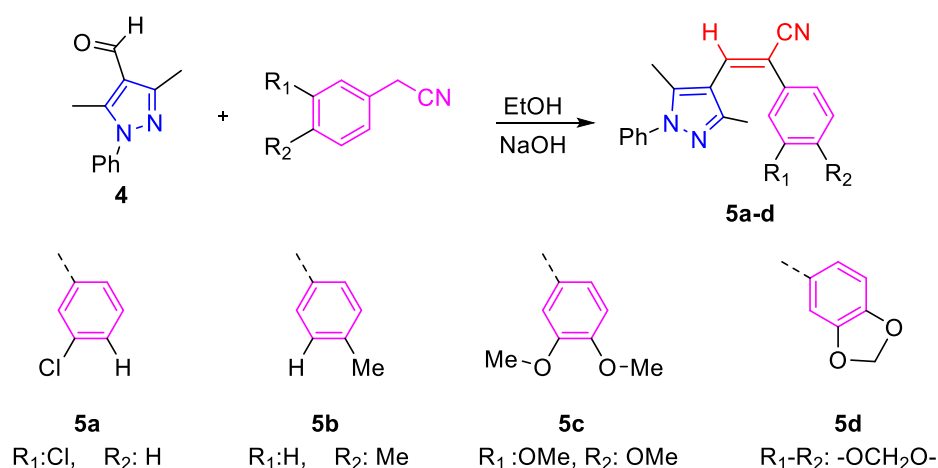


Figure 3. Synthesis of pyrazole-containing acrylonitrile derivatives

RESULTS AND DISCUSSION

New heteroarylacrylonitrile derivatives containing pyrazole ring were synthesized using the synthesis route described in Figure 2 and 3. 1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of the synthesized molecules are given in Figure 4-8. (3) and (4) were synthesized according to the literature (Biçer et al., 2022; Biçer & Altundaş, 2023).

3,5-dimethyl-1-aryl-1H-pyrazole derivatives (3): FTIR (cm^{-1}): 3059 (Ar-CH stretch.), 2924-2868 (Alif.-CH stretch.), 1953-1807 (Ph overtone), 1598-1554 (C=C stretch), 775-691 (Pyrazole peaks range). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38-7.23 (m, 5H), 5.94 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.24 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 148.92, 139.96, 139.34, 128.97, 127.20, 124.72, 106.93, 13.51, 12.36.

5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde (4): M.P. 127-130 °C. FTIR (cm^{-1}): 3061 (Ar-CH stretch.), 2927 (Alif.-CH stretch.), 2851-2771 (CHO stretch.), 1671 (C=O stretch.), 1597-1544 (C=C stretch.), 818-701 (Pyrazole peaks range). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.05 (s, 1H, CHO), 7.47-7.32 (m, 5H), 2.49 (s, 3H), 2.46 (s, 3H).

General synthesis of (*E*)-3-(3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-2-(aryl)acrylonitrile derivatives (5a-d): A solution of 3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbaldehyde (4) (0.1 mmol) and arylacetonitrile derivative (1 mmol) in ethyl alcohol (20 mL) was heated to 70 °C for 20 min and then 20% NaOH solution was added dropwise to the reaction medium until cloudy and refluxed for another hour. The reaction mixture was then poured into ice water and the solids were filtered off and washed with plenty of water (Özen et al., 2016b).

(*E*)-2-(3-chlorophenyl)-3-(3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)acrylonitrile (5a): yellow solid, 50% yield, M.P. 80-82 °C. FTIR (cm^{-1}): 3061 (Ar-CH stretch.), 2930-2854 (Alif.-CH stretch.), 2211 (CN stretch.) 1550-1500 (C=C stretch.), 817-669 (Pyrazole peaks range). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7.52-7.48 (m, 7H), 7.47 (s, 1H, C=CH), 7.44 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 149.01, 139.18, 139.05, 134.98, 134.88, 132.77, 129.25, 128.15, 127.06, 125.02, 117.82, 115.52, 111.98, 14.04, 13.14.

(*E*)-3-(3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-2-(*p*-tolyl)acrylonitrile (5b): White solid, 15% yield. FTIR (cm^{-1}): 3066 (Ar-CH stretch.), 2919 (Alif.-CH stretch.), 2154 (CN stretch.), 1588 (C=C stretch.), 837-695 (Pyrazole peaks range). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.43-7.30 (m, 6H), 6.40 (d, $J = 4$ Hz, 2H), 2.45 (s, 3H, Me), 2.43 (s, 3H), 2.41 (s, 3H).

(*E*)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-(3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)acrylonitrile (5c): yellow solid, 36% yield, M.P. 88-90 °C. FTIR (cm^{-1}): 3062-3011 (Ar-CH stretch.), 2936 (Alif.-CH stretch.), 2213 (CN stretch.), 1580 (C=C stretch.), 810-667 (Pyrazole peaks range). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45-7.40 (m, 5H), 7.18 (s, 1H, C=CH), 7.17 (dd, $J = 8$ Hz, $J = 4$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 3.90 (s, 3H, OMe), 3.87 (s, 3H, OMe), 2.43 (s, 3H), 2.41 (s, 3H).

(*E*)-2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-3-(3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)acrylonitrile (5d): yellow solid, 26% yield, M.P. 160-162 °C. FTIR (cm^{-1}): 3019 (Ar-CH stretch.), 2966 (Alif.-CH stretch.), 2215 (CN stretch.) 1551-1502 (C=C stretch.), 810-697 (Pyrazole peaks range). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53-7.50 (m, 5H), 7.34 (s, 1H, C=CH), 7.20 (dd, $J = 8$ Hz, $J = 4$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.40 (s, 3H). ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 148.82, 147.47, 139.13, 138.87, 132.81, 129.22, 128.53, 128.08, 124.98, 120.41, 118.15, 115.64, 113.16, 108.64, 105.83, 101.67, 13.93, 13.08.

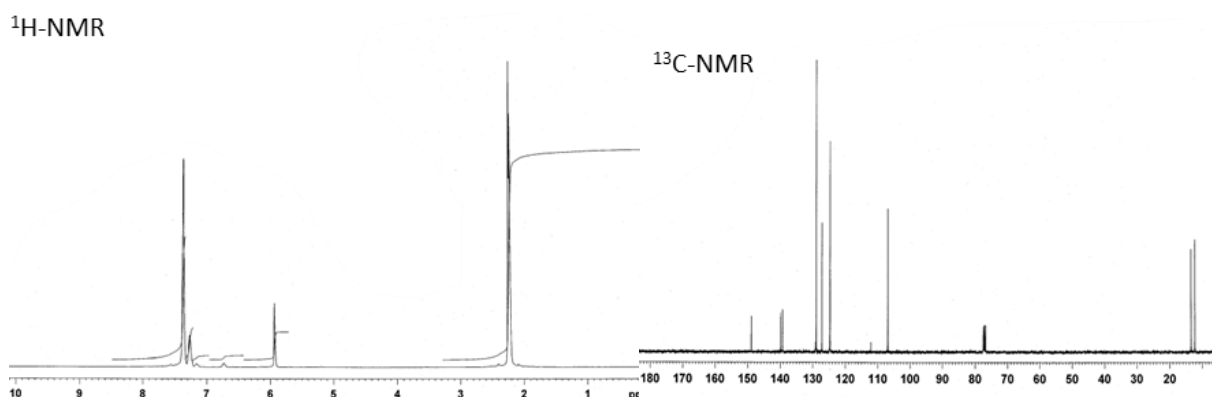
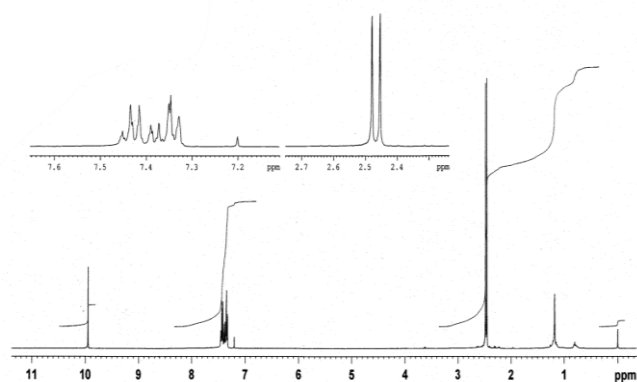
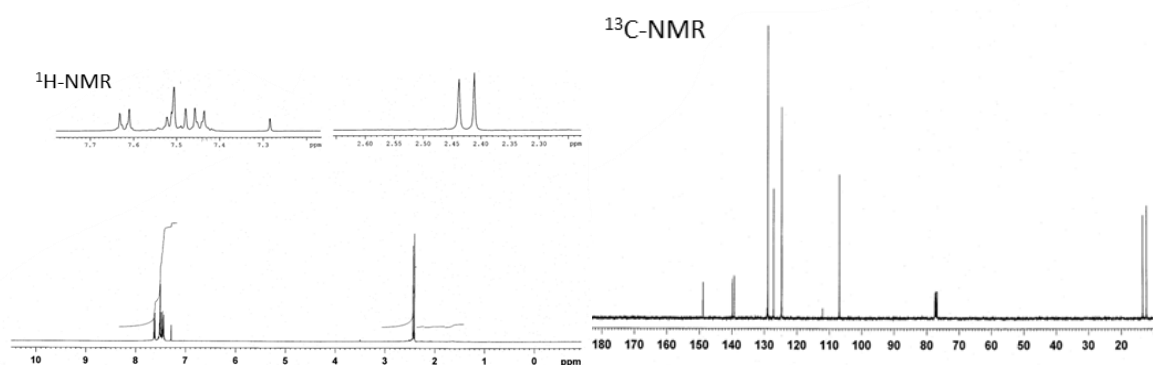
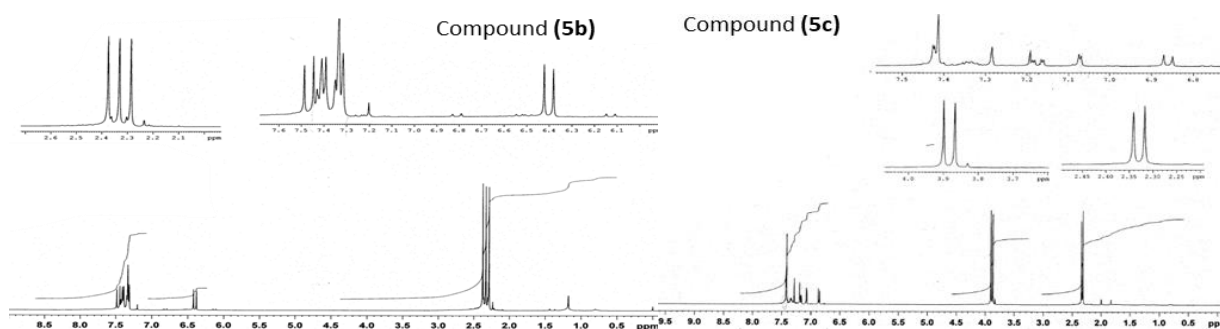
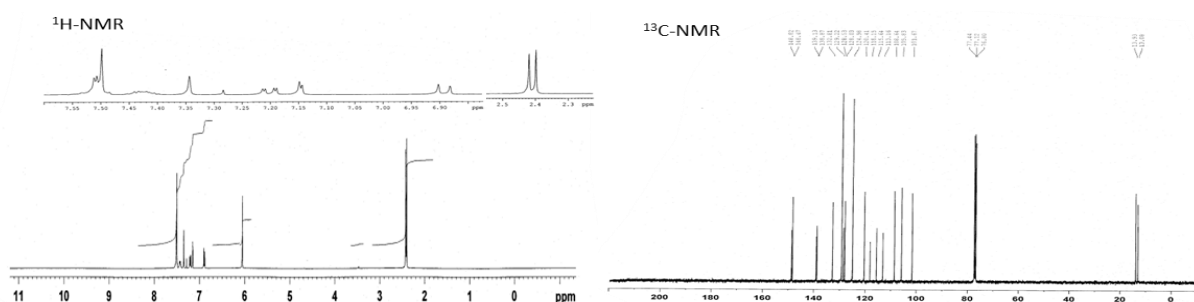


Figure 4. ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of compound (3)

Figure 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound (4)Figure 6. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of compound (5a)Figure 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound (5b) and compound (5c)Figure 8. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of compound (5d)

Also, in the reaction with 2-(4-nitrophenyl)acetonitrile derivative, a large number of product mixtures were formed. Trace amounts of product formation were observed in the reactions with 2-(2-methylphenyl)acetonitrile and 2-(4-trifluoromethylphenyl)acetonitrile derivatives.

CONCLUSION

In this study, 2,3-disubstituted acrylonitriles (5a-d) containing a pyrazole ring at the 2 position and an aryl ring at the 3 position were synthesized by Knoevenagel condensation reaction. The heteroaryl acrylonitrile

derivatives containing thiazole ring synthesized in this preliminary study have potential AChE enzyme inhibition properties. By increasing the number of these derivatives and investigating their AChE inhibition properties by establishing a structure-activity relationship, it is predicted that a drug active substance that can be used in the treatment of diseases such as Alzheimer Disease (AD) can be found. If the bioactivities of such molecules are investigated, important gains will be provided to the literature.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Akdeniz University and Atatürk University Chemistry Departments for spectroscopic measurements

Conflict of Interest

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

REFERENCES

- Abu-Hashem, A. A., Gouda, M. A., & Badria, F. A. (2010). Synthesis of some new pyrimido[2',1':2,3]thiazolo[4,5-b]quinoxaline derivatives as anti-inflammatory and analgesic agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(5), 1976-1981. <https://doi.org/10.1016/J.EJMECH.2010.01.042>
- Anas, S. (2022). Synthesis and biological activity studies of some 3-aryl-2-(4-(substituted phenyl)thiazol-2-yl)acrylonitrile derivatives, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek lisans Tezi, Ankara.
- Biçer, A., & Altundaş, R. (2023). Formylation reactions of N-protecting 2-Amino-4-phenyl thiazole compounds. *Journal of Molecular Structure*, 1289, 135840. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2023.135840>
- Biçer, A., Cin, G., & Yakalı, G. (2022). Prediction of the Charge Transport and Electronic Properties of Two Pyrazole Derivatives in terms of Their Solid Molecular Arrangements and Reorganization Energy: The Effects of Nitro Groups on Structure-Property Relationship. Authorea. September 27, 2022. <https://doi.org/10.22541/au.166425484.40387842/v1>
- De La Torre, P., Saavedra, L. A., Caballero, J., Quiroga, J., Alzate-Morales, J. H., Cabrera, M. G., & Trilleras, J. (2012a). A Novel Class of Selective Acetylcholinesterase Inhibitors: Synthesis and Evaluation of (E)-2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-3-heteroarylacrylonitriles. *Molecules* 2012, Vol. 17, Pages 12072-12085, 17(10), 12072–12085. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES171012072>
- De La Torre, P., Saavedra, L. A., Caballero, J., Quiroga, J., Alzate-Morales, J. H., Cabrera, M. G., & Trilleras, J. (2012b). A novel class of selective acetylcholinesterase inhibitors: Synthesis and evaluation of (E)-2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-3-heteroarylacrylonitriles. *Molecules*, 17(10), 12072-12085. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES171012072>
- De-La-Torre, P., Treuer, A. V., Gutierrez, M., Poblete, H., Alzate-Morales, J. H., Trilleras, J., Astudillo-Saavedra, L., & Caballero, J. (2016). Synthesis and in silico analysis of the quantitative structure–activity relationship of heteroaryl–acrylonitriles as AChE inhibitors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 45-60. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2015.07.022>
- Fringuelli, F., Pani, G., Piermatti, O., & Pizzo, F. (1994). Condensation reactions in water of active methylene compounds with arylaldehydes. One-pot synthesis of flavonols. *Tetrahedron*, 50(39), 11499-11508. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)89287-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)89287-5)
- Genin, M. J., Biles, C., Keiser, B. J., Poppe, S. M., Swaney, S. M., Tarpley, W. G., Yagi, Y., & Romero, D. L. (2000). Novel 1,5-diphenylpyrazole nonnucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors with enhanced activity versus the delavirdine-resistant P236L mutant: Lead identification and SAR of 3- and 4-substituted derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43(5), 1034-1040. <https://doi.org/10.1021/JM990383F/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JM990383FN00001.GIF>
- Girisha, K. S., Kalluraya, B., Narayana, V., & Padmashree. (2010). Synthesis and pharmacological study of 1-acetyl/propyl-3-aryl-5-(5-chloro-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-2-pyrazoline. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(10), 4640-4644. <https://doi.org/10.1016/J.EJMECH.2010.07.032>
- Gómez, R., Segura, J. L., & Martín, N. (1999). New optically active polyarylene vinylenes: control of chromophore separation by binaphthyl units. *Chemical Communications*, 7, 619-620. <https://doi.org/10.1039/A809405E>
- Katritzky, A. R., Wang, M., Zhang, S., Voronkov, M. V., & Steel, P. J. (2001). Regioselective synthesis of polysubstituted pyrazoles and isoxazoles. *The Journal of Organic Chemistry*, 66(20), 6787-6791. <https://doi.org/10.1021/JO0101407>

- Kwon, H., Lee, K., & Kim, H. J. (2011). Coumarin–malonitrile conjugate as a fluorescence turn-on probe for biothiols and its cellular expression. *Chemical Communications*, 47(6), 1773-1775. <https://doi.org/10.1039/C0CC04092D>
- Maruyama, S., Tao, X. T., Hokari, H., Noh, T., Zhang, Y., Wada, T., Sasabe, H., Suzuki, H., Watanabe, T., & Miyata, S. (1999). Electroluminescent applications of a cyclic carbazole oligomer. *Journal of Materials Chemistry*, 9(4), 893-898. <https://doi.org/10.1039/A809313J>
- Mukherjee, P. K., Kumar, V., Mal, M., & Houghton, P. J. (2007). Acetylcholinesterase inhibitors from plants. *Phytomedicine*, 14(4), 289-300. <https://doi.org/10.1016/J.PHYMED.2007.02.002>
- Özen, F., Tekin, S., Koran, K., Sandal, S., & Görgülü, A. O. (2016a). Synthesis of 2-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-1-(substituted-phenyl)acrylonitriles: in vitro anticancer activity against MCF-7, PC-3 and A2780 cancer cell lines. *Research on Chemical Intermediates*, 42(12), 7793-7805. <https://doi.org/10.1007/S11164-016-2562-3/TABLES/1>
- Özen, F., Tekin, S., Koran, K., Sandal, S., & Görgülü, A. O. (2016b). Synthesis, structural characterization, and in vitro anti-cancer activities of new phenylacrylonitrile derivatives. *Applied Biological Chemistry*, 59(2), 239–248. <https://doi.org/10.1007/S13765-016-0163-X/TABLES/1>
- Parveen, M., Malla, A. M., Alam, M., Ahmad, M., & Rafiq, S. (2014). Stereoselective synthesis of Z-acrylonitrile derivatives: catalytic and acetylcholinesterase inhibition studies. *New Journal of Chemistry*, 38(4), 1655-1667. <https://doi.org/10.1039/C3NJ01384G>
- Parveen, M., Aslam, A., Nami, S. A., & Ahmad, M. (2019). Z-Acrylonitrile Derivatives: Improved Synthesis, X-ray Structure, and Interaction with Human Serum Albumin. *Current Organic Synthesis*, 16(8), 1149-1160. <https://doi.org/10.2174/1570179416666191008085806>
- Sanz, N., Baldeck, P. L., Nicoud, J. F., Le Fur, Y., & Ibanez, A. (2001). Polymorphism and luminescence properties of CMONS organic crystals: bulk crystals and nanocrystals confined in gel-glasses. *Solid State Sciences*, 3(8), 867-875. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(01\)01192-X](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(01)01192-X)
- Schulz, V. (2003). Ginkgo extract or cholinesterase inhibitors in patients with dementia: What clinical trials and guidelines fail to consider. *Phytomedicine*, 10(SUPPL. 4), 74-79. <https://doi.org/10.1078/1433-187X-00302>
- Siddiqui, Z. N., Mohammed Musthafa, T. N., Ahmad, A., & Khan, A. U. (2011). Thermal solvent-free synthesis of novel pyrazolyl chalcones and pyrazolines as potential antimicrobial agents. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 21(10), 2860-2865. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2011.03.080>
- Siddiqui, Z. N., & Khan, T. (2013). P₂O₅/SiO₂ as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of heterocyclic alkene derivatives under thermal solvent-free conditions. *Catalysis Science & Technology*, 3(8), 2032-2043. <https://doi.org/10.1039/C3CY00095H>
- Takla, F.N., Farahat, A.A., El-Sayed, M.A.-A. and Nasr, M.N.A. (2017) Molecular Modeling and Synthesis of New Heterocyclic Compounds Containing Pyrazole as Anticancer Drugs. *International Journal of Organic Chemistry*, 7, 369-388. <https://doi.org/10.4236/ijoc.2017.74030>
- Unsal Tan, O., & Zengin, M. (2022). Insights into the chemistry and therapeutic potential of acrylonitrile derivatives. *Archiv Der Pharmazie*, 355(3). <https://doi.org/10.1002/ARDP.202100383>
- Xavier, M., Kornicka, A., Gzella, K., Garbacz, K., Jarosiewicz, M., Gdaniec, M., Fedorowicz, J., Balewski, Ł., Kokoszka, J., & Ordyszewska, A. (2023). Indole-Acrylonitrile Derivatives as Potential Antitumor and Antimicrobial Agents—Synthesis, In Vitro and In Silico Studies. *Pharmaceuticals* 2023, Vol. 16, Page 918, 16(7), 918. <https://doi.org/10.3390/PH16070918>

Atf İçin: Öztürk Kesebir, A., Şişecioğlu, M. Adıgüzel, A. Kılıç, D. ve Küfrevioğlu, Ö.İ. (2024). *Bacillus licheniformis* O12'den Yeni Bir Termostabil Lakkazın Tek Adım Afinite Kromatografisi Kullanılarak Saflaştırılması, Karakterizasyonu ve Renk Giderme Potansiyeli. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 333-344.

To Cite: Öztürk Kesebir, A., Şişecioğlu, M. Adıgüzel, A. Kılıç, D. ve Küfrevioğlu, Ö.İ. (2024). Purification and Characterization of a New Thermostable Laccase from *Bacillus licheniformis* O12 Using One-Step Affinity Chromatography and Its Potential for Decolorization. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 333-344.

***Bacillus licheniformis* O12'den Yeni Bir Termostabil Lakkazın Tek Adım Afinite Kromatografisi Kullanılarak Saflaştırılması, Karakterizasyonu ve Renk Giderme Potansiyeli**

Arzu Öztürk Kesebir¹, Melda Şişecioğlu², Ahmet Adıgüzel², Deryanur Kılıç³, Ömer İrfan Küfrevioğlu^{3*}

Öne Çıkanlar:

- Lakkazın tek adımda saflaştırılmasında yeni bir afinite kolonu kullanıldı
- İzole edilen lakkaz çok yüksek sıcaklıklarda yüksek aktivite gösterdi
- İzole edilen lakkazın çok yüksek decolorizasyon yeteneğinin renk giderim olduğu gözlemlendi

Anahtar Kelimeler:

- *Bacillus licheniformis*
- Lakkaz
- Afinite Kromatografisi
- Karakterizasyon
- Renk giderimi
- Saflaştırma

ÖZET:

Lakkazlar çok çeşitli substratları oksitleyebilen bakır içeren enzimlerdir. Lakkazın bu özelliği sayesinde çevre kirliliğine neden olan bazı boyarmaddelerin renk giderimi yapılabilmektedir. *Bacillus licheniformis* gibi bazı bakteriler doğal olarak lakkaz enzimini üretir. Çalışmada lakkaz saflaştırması için yeni bir afinite kolonu test edilmiştir. Bu amaçla uygun ortamda yetiştirilen bakterilerin ürettiği hücre dışı lakkaz sefaroze 4B-L-tirozin- ρ -aminobenzoik asit afinite kromatografisi yöntemiyle izole edildi. Saflığı SDS-PAGE yöntemiyle kontrol edildi. *B. licheniformis* O12'den afinite kolonu ile izole edilen lakkazın tekstil atık suyundaki bazı boyarmaddelerin renk giderici etkisi araştırıldı. Bu prosedürde herhangi bir mediyatör kullanılmadı. Sonuç olarak lakkaz %38,3 verimle 4,82 kat saflaştırıldı. Saflaştırılan enzim moleküler ağırlığı SDS-PAGE yöntemiyle ~70 kDa olarak belirlendi. Enzim, pH 4.0'da ve 92°C sıcaklıkta optimum aktivite gösterdi. Enzimin, 60°C ve 92°C'de 12 saatlik inkübasyondan sonra bile %100 aktivitesini koruduğu görüldü. Kinetik parametreler ABTS, 2,6-DMP ve guaiacol gibi lakkaz substratları ile belirlendi. Ortama sadece izole edilen lakkaz eklenecek, herhangi bir redoks aracı kullanılmadan %35 Reaktif siyah, %31 Asit siyahı 1, %28 Metilen mavisi ve %15 Asit kırmızısı 27 boyar maddelerinde renk giderimi elde edildi. *B. licheniformis* O12 lakkaz enziminin bu özellikleri, onu çeşitli biyoteknolojik ve endüstriyel uygulamalarda kullanım için potansiyel bir aday enzim haline getirmektedir.

Purification and Characterization of a New Thermostable Laccase from *Bacillus licheniformis* O12 Using One-Step Affinity Chromatography and Its Potential for Decolorization

Highlights:

- A new affinity column was used to purify the laccase in one step
- The isolated laccase showed high activity at very high temperatures
- It was observed that the isolated laccase had a very high decolorization ability

Keywords:

- *Bacillus licheniformis*,
- Laccase
- Affinity chromatography
- Characterization
- Decolorization
- Purification

ABSTRACT:

Laccases are copper-containing enzymes that can oxidize a wide variety of substrates. Thanks to this feature of laccase, some dyes that cause environmental pollution can be decolorized. Some bacteria, such as *Bacillus licheniformis*, naturally produce the enzyme laccase. A new affinity column was tested in this study. For this purpose, the extracellular laccase sepharose 4B-L-tyrosine- ρ -aminobenzoic acid produced by bacteria grown in suitable media was isolated by affinity chromatography method. Its purity was checked by SDS-PAGE method. The decolorization effect of some dyestable in textile wastewater of laccase isolated from *B. licheniformis* O12 by affinity column was investigated. No mediator was used in this procedure. As a result, laccase was purified 4.82-fold purification with a yield of 38.3% respectively. The molecular weight of the purified enzyme was determined as ~70 kDa by the SDS-PAGE method. The enzyme showed optimum activity at pH 4.0 and temperature 92°C. The enzyme was found to retain 100% activity even after 12 hours of incubation at 60°C and 92°C. The kinetic parameters were determined with laccase substrates such as ABTS, 2,6-DMP, and guaiacol. The purified laccase was decolorized with varied efficiencies such as 35% of Reactive black, 31% of Acid black 1, 28% of Methylene blue, and 15% of Acid red 27 without the use of any redox mediators. These properties of *B. licheniformis* O12 laccase enzyme make it a potential candidate enzyme for use in various biotechnological and industrial applications.

¹Arzu ÖZTÜRK KESEBİR ([Orcid ID: 0000-0003-2603-7509](https://orcid.org/0000-0003-2603-7509)) Vocational School of Patnos, Department of Property Protection and Security, Agri Ibrahim Cecen University, Agri, Patnos, Türkiye

²Melda ŞİŞECİOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-1127-0570](https://orcid.org/0000-0002-1127-0570)), Ahmet ADIGÜZEL ([Orcid ID: 0000-0001-8848-6647](https://orcid.org/0000-0001-8848-6647)), Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science, Ataturk University, Erzurum, Türkiye

³Ömer İrfan KÜFREVOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-1877-3154](https://orcid.org/0000-0002-1877-3154)), Deryanur KILIÇ ([Orcid ID: 0000-0002-9115-136X](https://orcid.org/0000-0002-9115-136X)), Department of Chemistry, Faculty of Science, Ataturk University, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ömer İrfan KÜFREVOĞLU, e-mail: okufrevi@atauni.edu.tr

INTRODUCTION

Laccases (EC 1.10.3.2) are copper-containing enzymes that catalyze the oxidation of a wide variety of compounds such as aromatic substances, organic, and inorganic substrates using molecular oxygen (Giardina et al., 2010; Jaiswal et al., 2015). They are usually found in plants, fungi, and bacteria (Dwivedi et al., 2010). Laccase was first purified from *Rhus vernicifera*, a Japanese plant, but most of the works have on fungi and bacteria (Yoshida 1883, Forootanfar et al., 2015). Bacterial laccases, unlike fungal laccases, which are very sensitive to high temperature and high pH, have some important properties such as activity at alkaline pH and high temperature, less dependence on metal ions, and less sensitivity to inhibitory substances (Santhanam et al., 2011, Singh et al., 2011). Laccases have recently attracted attention because of their use in pharmaceutical synthesis, organic synthesis, decolorization of textile dyes, biosensor development, ethanol production, food processing, xenobiotic degradation, biobleaching, and biopulping (Jaiswal et al., 2015, Dwivedi et al., 2010]. Most of the laccase enzymes isolated showed either low enzyme activity yield or sensitivity to extreme pH, temperature, metal ions conditions. This results in a loss of catalytic activity that limits major commercial and industrial processes. Therefore, isolating and characterizing novel bacterial laccases that are resistant to extreme conditions will help to increase their use for industrial applications. Heat-stable laccases can easily be used for the biotech bleaching of pulp and for the processing of colored industrial waste (Asgher et al., 2008). Some obstacles to the application of laccases in the biotechnology industry are neutral and alkaline pH and high metal ion content in wastewater (Murugesan et al., 2009; Xiao et al., 2012). Therefore, the use of alkaline pH-active laccases is another green technology alternative chemically as well as in many industrial applications such as the cosmetic industry, the textile industry, and waste water treatment (Dube et al., 2008, Saito et al., 2012). Laccase enzyme has been purified by many different methods such as ammonium sulfate precipitation and ion-exchange chromatography (Mehandia et al., 2020), gel filtration chromatography (Bozoglu et al., 2013; Rudakiya et al., 2020), affinity chromatography (Jaiswal et al., 2015; Sadeghian-Abadi et al. 2019), and three-phase partitioning (TPP) method (Kumar et al., 212). The high costs associated with the purification of laccase constitute one of the main problems limiting the industrial scale of this enzyme (Idris et al., 2017). Affinity chromatography, one of the most powerful separation techniques that provide efficient purification of biological molecules with high efficiency, purity, and activity, involves a small number of process steps and the processing time is short. It is suggested that the use of affinity chromatography in industrial applications can significantly facilitate the process and at the same time make it more cost-effective (Sadeghian-Abadi et al. 2019; Rezaei et al., 2017). We used sepharose 4B-L-tyrosine- ρ -aminobenzoic acid affinity chromatography to purify the laccase enzyme. This method was the first time tried for the laccase, our claim was to obtain the enzyme in one step. In our study, we showed that this method can be used for the laccase enzyme. In this study, the laccase from *Bacillus licheniformis* O12, which is known to be thermophilic, was purified with sepharose 4B-L-tyrosine- ρ -aminobenzoic acid affinity column and characterized. The potential of the purified laccase in the decolorization of dyes was also investigated.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals And Materials

All chemicals were purchased from Sigma–Aldrich. The bacteria strain (*B. licheniformis* O12, Fig 1) used in the study was isolated and identified by Baltaci et al. 2017 (Baltaci et al., 2017)

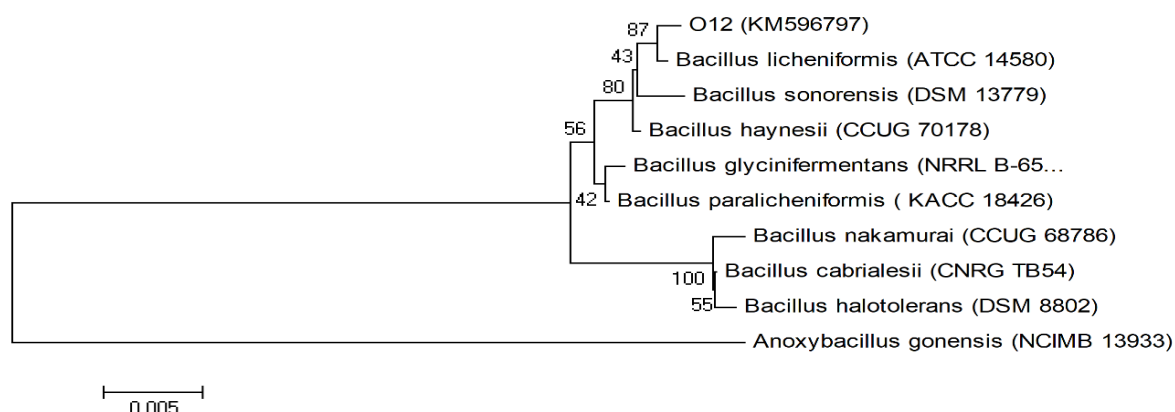


Figure 1. Phylogenetic tree constructed with neighbor joining method based on 16S rRNA gene sequence data of the *B. licheniformis* O12 strain. *Anoxybacillus gonensis* (NCIMB 13933) was used as out-group

Enzyme Activity Assay And Protein Determination

The laccase activity was determined by monitoring the oxidation of 2,2-azino-bis- (3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate) (ABTS) substrate. The activity mixture contained 2 mM Na-acetate buffer (pH 5.0), 1 mM ABTS and enzyme. This mixture was incubated at 55°C for 15 minutes and then absorbance at 420 nm was measured ($\epsilon_{420} = 36.000 \text{ l/M.cm}$). One unit of enzyme activity was defined as the amount of enzyme required to oxidase 1mM of ABTS per minute (Heinfling et al., 1998). Protein concentration was determined by the Bradford method and used bovine serum albumin as the standard (Bradford 1976).

Production and Purification Of Laccase Enzyme

Two different media were used for laccase production and different concentrations of copper were added to these broth solutions. It was determined that the enzyme produced by the bacteria incubated for 4 days in the presence of 10 mM CuSO_4 in NB (Nutrient Broth) medium showed the best activation. Then, the broth solution was centrifuged at 13,000 $\times g$ for 30 minutes and the supernatant was removed. The supernatant was applied to the sepharose 4B-L-tyrosine- ρ -amino benzoic acid affinity column previously equilibrated and washed with 0.05 M Na_2HPO_4 pH 5.0 buffer. Elution was performed by preparing a 0.8 M ascorbic acid solution in tris-HCl buffer pH 8.5. Laccase activity and protein concentration were determined in eluates.

SDS- PAGE and Native PAGE Analysis

Sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) was applied for the determination of molecular weight and control of purified laccase enzyme. SDS-PAGE was prepared according to the Laemmli method (Laemmli 1970). Protein bands were stained with Coomassie brilliant blue R250. Native PAGE analysis was done by using the same protocol used for SDS-PAGE without boiling the sample and without the use of denaturing agents (SDS, β -mercaptoethanol). For the confirmation of the laccase activity, the gel was incubated with activity buffer (2 mM Na-acetate buffer, pH 5.0) containing 5 mM ABTS in the dark until the green color has been observed (Afreen et al., 2017). The standard protein molecular weight markers (PageReguler™ Prestained Protein Ladder) were used for analyzing protein samples.

Effect of pH on Activity and Stability of the Purified Laccase

The optimum pH for the laccase was determined in the pH range of 2.0–10.5 using different buffers. The pH stability of the laccase was studied by pre-incubating the enzyme in the pH 5.0 and 8.0 for 2 h. The residual laccase activity was calculated under standard assay conditions. The buffers (0.5

mM) used were glycine-HCl (pH 2.0-3.0), sodium acetate (pH 4.0–5.0), sodium phosphate (pH 6.0-8.0), and glycine-NaOH (pH 9.0–10.5).

Effect of Temperature on Activity and Stability of the Purified Laccase

The maximum temperature for the laccase enzyme was determined by performing the standard enzyme assay at different temperatures ranging from 30 to 92°C. The thermostability of the laccase was determined by pre-incubating the enzyme at 60 and 92°C for 12 hours and the residual activity was measured at various time intervals. The activity of the non-heated enzyme was considered as a control (100%).

Effect of Metal Ions, Various Chemical Reagents and Organic Solvents on Laccase Enzyme Activity

The effect of different metal ions (Al^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), organic solvents (ethanol, methanol, 1-propanol, t-butanol, acetone, DMSO), surfactants (Tween-20, Tween-80, Triton X-100, SDS), oxidation agent (H_2O_2), and some chemicals (NaN_3 , NaF, EDTA) on the purified laccase activity was investigated. For this purpose, 5 different concentrations of metal ions were added and activity was measured (1-5 mM). Organic solvents, inhibitors, surfactants, and H_2O_2 , whose inhibition effect on laccase will be examined, were prepared at 1 mM concentration. It was added to the activity measurement medium at 5 different concentrations, and the activity change was measured under standard conditions.

Kinetic Assays

Kinetic properties of the laccase were investigated using different concentrations of ABTS, 2,6-dimethoxyphenol, and guaiacol. K_m and V_{max} values were determined from the Lineweaver-Burk plot. In addition, K_{cat} and K_{cat}/K_m were also calculated for each substrate.

Decolorization of Dyes by Using Laccase Enzyme from *B. licheniformis* O12

The ability of laccase to decolorization of azo dyes including Reactive black 5 (597 nm), Orange (622 nm), Acid red 27 (520 nm), Acid black 1 (620 nm), Congo red (350 nm), and Methylene blue (660 nm) was investigated. Decolorization experiments were carried out by incubating the enzyme with dyes for 15, 30, 60, 90, and 120 min absence of any mediator. Enzyme-free dye solutions were taken as a control. The percentage of decolorization was determined spectrophotometrically at respective of dyes maximal wavelengths (Lorenzo et al., 2006).

RESULTS AND DISCUSSION

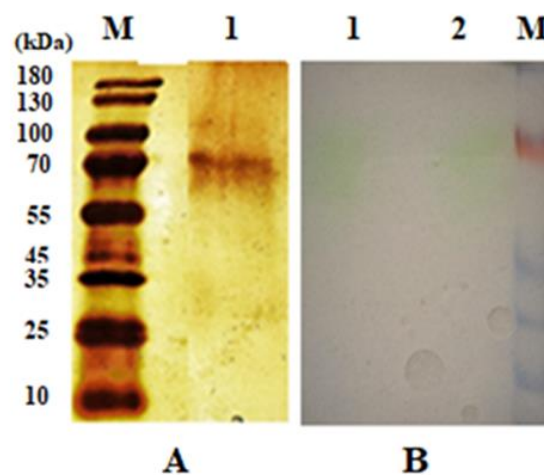
Production and Purification of Laccase Enzyme

In order to obtain the laccase enzyme from *B. licheniformis* O12, we prepared two different media, adding different concentrations of CuSO_4 to these broths. Then we left it in a 55°C shaker, took some of the supernatant each day, centrifuged at 13,000 xg for 30 minutes and measured the activity. It was determined that bacteria growing on TSB medium containing 10 mM CuSO_4 for 4 days produced laccase enzyme at maximum yield ($\lambda=0.943$). The extracellular laccase obtained after centrifugation of the cultured medium was purified by sepharose 4B-L tyrosin- ρ -aminobenzoic acid affinity column. At the end of this process, the enzyme was purified to 4.82 fold with a yield of 38.3% (Table 1).

Table 1. Summary of the purification of the laccase from *B. licheniformis* O12

Purification Step	Volume (mL)	Total activity (U/mL)	Total protein (mg/mL)	Specific activity (U/mg)	Yield (%)	Purification fold
Crude enzyme	50	0.84	7678	0.11	100	1
Affinity chromatography	7	0.32	607.32	0.53	38.30	4.82

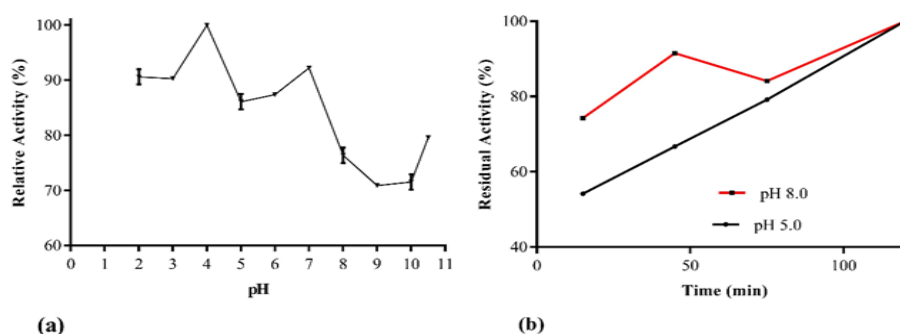
SDS-PAGE and native-PAGE methods were used to evaluate enzyme purity. The molecular weight of the purified enzyme was calculated by SDS-PAGE and found to be ~70 kDa enzyme. A single protein band was obtained for the purified enzyme (Fig 2). The purified enzyme was confirmed by native-PAGE analysis using ABTS as a substrate (Fig 2).

**Figure 2.** SDS-PAGE (A) and Native-PAGE (B) analysis of laccase from *B. licheniformis* O12.

M: Standard protein markers; A: Lane 1, The purified laccase from affinity chromatography; B: Lane 1-2, The activity staining band of purified laccase with ABTS

Effect of pH on Laccase Enzyme Activity and Stability

The pH profile of the *B. licheniformis* O12 laccase was determined in different buffers by varying the pH values. The laccase enzyme showed maximal activity at pH 4.0. It was observed that the *B. licheniformis* O12 laccase enzyme was active over a wide range of pH 2.0-10.5, the enzyme activity gradually decreased after pH 8.0 and still retained 79.61% of its activity at pH 10.5 (Fig 3). For investigation of pH stability, the laccase enzyme was incubated at acidic (pH 5.0) and alkaline (pH 8.0) pH values for 2 hours. At pH 5.0 and 8.0, the enzyme showed high stability (Fig 3).

**Figure 3.** Effect of pH on activity (a) and stability (b) of laccase from *B. licheniformis* O12

Effect of Temperature on Laccase Enzyme Activity and Stability

The effect of temperature on *B. licheniformis* O12 was investigated at various temperatures between 30°C and 92°C. The optimum activity of the laccase enzyme was observed at 92°C; the enzyme was maintained more than 70% of its activity over a wide range of temperature (Fig 4).

The thermostability of the purified laccase was investigated by incubating the enzyme at 92°C (optimum temperature) and 60°C for 0 h to 12 h. As seen in Fig 4, the laccase activity increased with time at 92°C. The laccase enzyme retained approximately 100% of its initial activity at these temperatures even after 12h of incubation (60°C and 92°C).

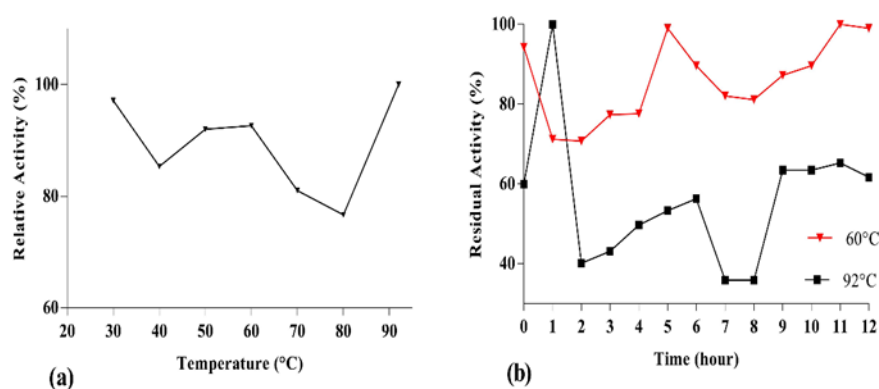


Figure 4. Effect of temperature on activity (a) and stability (b) of laccase from *B. licheniformis* O12

Effect of Metal Ions, Various Chemical Reagents and Organic Solvents on Laccase Activity

The effect of various effectors on laccase from *B. licheniformis* O12 was studied and is summarized in Table 2. It has been observed that the laccase enzyme is highly resistant to all the metal ions used. The highest inhibition was up to 40% with Pb^{2+} metal. Al^{3+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , and Cr^{2+} activated laccase enzyme in a concentration-dependent manner (1–5 mM). Where textile wastewater has high salt content, the effect of concentration-dependent metal ions can be significant (Kesebir et al., 2021). When organic solvents and surfactants are examined, it is seen that there is an inhibition of approximately 80%. As it can be observed from Table 2, the laccase enzyme was inhibited in the presence of non-ionic surfactants, (Tween-20, Tween-80, Triton X-100) whereas activated in the presence of anionic surfactant (SDS). In the earlier reports, it has been reported that the activity of laccase was enhanced by SDS (Mehandia et al., 2020; Frang et al., 2011). When H_2O_2 was examined, a 24% inhibition was observed. We also observed enzyme stability for more than 2 hours in the presence of various chemicals (Table 2). No inhibition was observed in NaF, NaN_3 , and EDTA, which were considered laccase inhibitors. NaN_3 and NaF are generally effective inhibitors of laccases, EDTA does not show a strong inhibitory effect unless it is in a very high concentration (Sunil et al., 2011; Yang et al., 2014; Jean and Lim 2017; Mehandia et al., 2020). However, the laccase enzyme we obtained in our study was found to be highly resistant to these inhibitors. Similarly, *Streptomyces viridochromogenes* laccase has also been reported to be highly resistant in the presence of NaN_3 and NaF. Although the mechanism is unknown, it has been shown that the two-domain laccases are generally resistant to inhibitor NaN_3 (Trubitsina et al., 2015).

Table 2. Effects of metal ions, organic solvents, surfactants, and inhibitory agents on the laccase enzyme from *B. licheniformis* O12

(The measurement of organic solvents was monitored for 120 minutes.)

Effectors		Residual Activity (%)					
	Control	1 mM	2 mM	3 mM	4 mM	5 mM	
Al ³⁺	100	407.1±0.002	442.7±0.003	328.6±0.001	435.71	435.71	
Cd ²⁺	100	86.9±0.001	64.28	71.43±0.001	86.52±0.001	105.95	
Co ²⁺	100	78.81±0.057	76.43±0.056	129.76±0.001	102.38±0.001	104.76±0.001	
Cr ²⁺	100	123.81±0.001	166.66±0.002	247.62±0.001	328.57±0.006	369.05±0.001	
Cu ²⁺	100	107.14	107.14	80.95±0.001	114.29	107.14	
Fe ²⁺	100	125.95±0.001	157.14±0.002	185.71	311.91±0.027	226.19±0.002	
Hg ²⁺	100	107.14	145.24±0.001	169.29±0.001	157.14±0.002	183.34±0.001	
Mn ²⁺	100	57.14	65.48±0.001	74.29±0.001	89.29±0.001	83.1±0.001	
Pb ²⁺	100	59.5±0.001	71.43	76.2±0.001	92.90	83.6±0.001	
Zn ²⁺	100	87±0.001	87.14±0.001	86.7±0.001	83.34±0.001	97.14±0.001	

	Control	15 min	45 min	90 min	120 min	135 min	165 min
Ethanol	100	18.7±0.58	19.47±0.15	22.03±0.25	21.1±0.12		
Methanol	100	20.54±0.5	22.35±0.14	26.8±0.38	29.15±0.27		
1-propanol	100	19.4±0.36	22.16±0.14	26.3±0.3	30.3±0.61		
t-butanol	100	21.98±0.03	23.37±0.16	25.97±0.46	28.61±0.25		
Acetone	100	20.74±0.23	21.6±0.09	20.87±0.22	21.5±0.5		
H ₂ O ₂	100	40.3±0.58	55.7±0.61	67.86±0.77	76.98±0.24		
Tween-20	100	17,377±0,14	18,72±0,027	15,1±0,66	21,41±0,53		
Tween-80	100	21.1±0.36	22.36±0.21	20.8±0.35	21.07±0.12		
Triton X-100	100	25.3±0.29	17.23±0.03	14.1±0.17	9.61±0.11		
SDS	100	124.7±0.6	133.7±0.31	161.9±1.8	166±1.1	178.96±0.34	185.5±0.8

	Control	15 min	45 min	75 min	105 min	135 min	165 min
EDTA	100	135.8±0.6	124.6±2.3	123.9±2.9	135±1.8	144.9±2.8	156.7±1.6
NaF	100	119.6±1.3	1343±2.6	144.8±1.37	144.16±0.7	159.2±2.31	166.6±1.1
NaN ₃	100	119.4±0.26	138±2.8	140±1.8	143.8±1.6	184.4±1.8	195.5±2.04

Kinetic constants of laccase

The results of kinetic parameters for the oxidation of ABTS, 2,6-DMP, and guaiacol are shown in Table 3. The K_m and V_{max} values were found to be 0.0075, 0.0222, and 14300 mM, and 0.0103, 0.0033, and 0.0082 $\mu\text{M}/\text{min}$ for ABTS, 2,6-DMP, and guaiacol, respectively. Laccase enzyme showed a higher affinity for ABTS substrate than 2,6-DMP and guaiacol. The lowest interest was in the guaiacol substrate.

Table 3. Kinetic properties of laccase from *B. licheniformis* O12 for various substrates

Substrates	K_m (mM)	V_{max} ($\mu\text{M}/\text{min}$, μL)	K_{cat} (1/min)	K_{cat}/K_m (1/mM min)
ABTS	0.008	0.010	0.032	4.26
2,6-DMP	0.022	0.003	0.010	0.46
Guaiacol	14300	0.008	0.026	0.0000018

Decolorization of Dyes by Using the Purified Laccase

The decolorization of various azo dyes was investigated using laccase from *B. licheniformis* O12. The efficiency of decolorization was obtained in the order of Reactive black 5 (35.1%) > Acid black 1

(31.2%) > Methylene blue (28.32%) > Acid red 27 (15.45%) (Table 4 and Fig 5). Decolorization was not observed in Congo red and Orange dyes. The different decolorization rates can be seen depending on the specific catalytic properties of the enzymes and the structure of the dyes (Kumar et al., 2012).

Table 4. Decolorization of dyes with laccase from *B. licheniformis* O12

Dyes	Decolorization (%)			
	15 min	60 min	90 min	120 min
Acid black 1	5.25	6.5	11.46	31.2
Acid red 27	6	14.1	14.4	15.45
Reactive black 5	7.9	16.07	18.9	35.1
Methylene blue	12.16	22	26.3	28.32

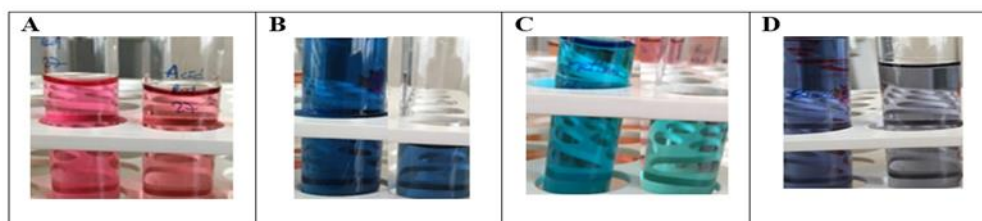


Figure 5. Decolorization of dyes using laccase from *B. licheniformis* O12. A) Acid red 27, B) Acid black 1, C) Methylene blue, D) Reactive black 5

In this study, we used sepharose 4B-L-tyrosine- ρ -amino benzoic acid affinity column for laccase enzyme for the first time and end of this process, the enzyme was purified to 4.82 fold with a yield of 38.3% (Table 1). In a study with fungi, laccase from *Trichoderma harzianum* was purified with 130.5 U/mg specific activity, 151.7-fold, and 0.39% yield using Concanavalin-A affinity chromatography (Sadhasivam et al., 2008). The laccase from papaya leaves was purified to 1377 fold by the same Concanavalin-A affinity chromatography with 62% yield and 41 U/mg specific activity (Jaiswal et al., 2015). In a similar study, a 10-fold purification and 40% yield were reported laccase from *Chaetomium thermophilum* using Concanavalin-A affinity chromatography (Chefetz et al., 1998). The laccase enzyme obtained from *Aquisalibacillus elongatus* was purified using a synthetic affinity column with 98.9 U/ mg specific activity, 99.8-fold, and 68.2% yield (Rezaei et al., 2017). In another study, the purification of laccase from *Brevibacillus* sp. Z1 was carried out using ammonium sulfate precipitation, ion exchange, and gel filtration chromatography with 93.3 fold and 30.2% yield (Bozoglu et al., 2013). The advantage of the method we use is that the enzyme can be obtained in one step.

B. licheniformis O12 laccase was similar to the molecular weight of laccases from *Brevibacillus* sp. Z1 (73.790 kDa) (Bozoglu et al., 2013) and *Alcaligenes faecalis* XF1 (71 kDa) (Mehandia et al., 2020).

The laccase enzyme from *B. licheniformis* O12 showed maximal activity at pH 4.0. This result was similar to *B. pumilus* W3 (pH 4.6) (Guan et al., 2014) and *B. licheniformis* CotA (pH 4.2) laccases (Koschorreck et al., 2008) Optimum pH value of laccase enzyme obtained by recombinant way using *B. licheniformis* O12 was determined as 5.0 (Kesebir et al., 2021) It was observed that the laccase enzyme obtained from *B. licheniformis* O12 showed stability in a weakly acidic environment similar to other

bacterial laccases (Baldiran 2006) and also maintained its activity at a basic pH value of 8.0. Most fungal laccases also show activity and stability under acidic conditions (pH 4.0-6.0) (Diamantidis et al., 2000; Baldiran 2006). The high relative activity and stability of *B. licheniformis* O12 laccase not only in acidic pH but also in neutral and alkaline pH will make it a potential candidate for different applications.

The optimum activity of the laccase enzyme was observed at 92°C; the enzyme was maintained more than 70% of its activity over a wide range of temperature (Fig 4). Optimum temperature value of laccase enzyme obtained by recombinant way using *B. licheniformis* O12 was also found as 92 °C (Kesebir et al., 2021). The optimum temperature of laccase was higher than that of the laccases from *Bacillus subtilis* X1 (60°C) (Guan et al., 2014) *Azospirillum lipoferum* (70°C) (Jeon and Park 2020), *Geobacillus* sp. JS12 (80°C), (Miyazaki 2005). and was similar to laccase from *Thermus thermophilus* HB27 (92°C) (Kim et al., 2015). Since *B. licheniformis* O12 is a thermophilic bacterium, we expected high activity of the laccase enzyme at high temperatures. However, a very high activity value was also observed at 30°C.

The stability of laccase from *B. licheniformis* O12 laccase was higher than previously reported other thermostable laccases such as *Thermus thermophilus* HJ6 (50 min at 85°C) (Fang et al., 2011) *Thermus thermophilus* HB27 (14 h at 80°C) (Kim et al., 2015), *B. licheniformis* DSM13 (1 h at 80°C) (Koschorreck et al., 2008) and *B. pumilus* W3 (10 h at 90°C) (Guan et al., 2014). These results show that the laccase enzyme we obtained from *B. licheniformis* O12 bacteria is quite thermostable. The high thermal stability of laccase makes it a particularly strong candidate for industrial and biotechnological applications where it can be exposed to high temperatures for extended periods of time.

The results of kinetic parameters for the oxidation of ABTS, 2,6-DMP, and guaiacol, ABTS is the most appropriate substrate for *B. licheniformis* O12 laccase with the lowest K_m and maximum V_{max} . It was determined that the laccase enzyme obtained recombinantly from *B. licheniformis* O12 showed the highest affinity for guaiacole (Kesebir et al., 2021). Higher K_m values for ABTS have been reported for laccases from *T. harzianum* (Sadhasivam et al., 2008), *Daedela quercina* (0.038 mM) (Moon-Jeong et al., 2005), *Proteobacterium* JB (0.073 mM) (Xiao et al., 2003), *Trametes versicolor* (12.8 µM) (Shujing et al., 2013), *Trametes* sp. strain AH28-2 (25 µM) (Singh et al., 2011) and *Mycena purpureofusca* (0.296 mM) (Vantamiru et al., 2016). The catalytic efficiencies (K_{cat}/K_m) of the laccase from *B. licheniformis* O12 were found to be in the order: ABTS (4.26 1/mM.min) > 2,6-DMP (0.46 1/mM. min) > guaiacol (0.0000018 1/mM. min).

While working on the decolorization of the laccase enzyme, we did not add any mediators to the reaction medium. Different results can be obtained when the mediator is added. Decolorization of the laccase enzyme obtained by recombinant way using the *B. licheniformis* O12 was observed 51.2% for Acid black 1 and 36.2% for methylene blue (Kesebir et al., 2021). It has been reported that decolorization with CotA-laccase efficiently increased from 50% to 90% after 10 hours of incubation when methylsyringate was added as a mediator (Guan et al., 2014). Similarly, the important effect of laccase mediators in dye decolorization has been demonstrated in many studies (Sunil et al., 2011; Trubitsina et al., 2015; Bilal et al., 2017). The decolorization effect of the laccase enzyme increases in direct proportion to time. We observed decolorization within 2 hours in our study. When the time is extended, much more decolorization can be observed (Trubitsina et al., 2015) Decolorization of dyes is one of the most attractive biotechnological applications of bacterial laccases. Therefore, in subsequent studies, it may be aimed to increase the decolorization of dyes with laccase using a variety of mediators.

CONCLUSION

A new affinity method was used to purify the laccase enzyme from *B. licheniformis* O12. The resistance of laccase enzyme, which was purified in one step with sepharose 4B L-tyrosine p-aminobenzoic acid affinity column, to various chemicals and environmental effects that can be found in textile wastewater was investigated. It has been confirmed by studies that laccase is highly resistant to acidic and alkaline environments, high temperatures, metal ions and various chemicals. Afterwards, successful results were obtained in the decolorization study performed without adding a mediator.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project This study was funded by TUBITAK project number 218Z032. Thank you for the institutional contributions of TUBITAK.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

All authors contributed to the study conception and design. Material preparation and analysis were performed by Arzu Öztürk Kesebir. The first draft of the manuscript was written by Arzu Öztürk Kesebir and Prof. Dr. Melda Sisecioglu and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript

REFERENCES

- Afreen, S. Shamsiz, T.N. Baig, M.A. Ahmadı, N. Fatıma, S. Qureshi, M.I. (2017). A novel multicopper oxidase (laccase) from cyanobacteria: Purification, characterization with potential in the decolorization of anthraquinonic dye, PLoS One, 12, e0175144.
- Asgher, M. Bhatti, H.N. Ashraf, M. Legge, R.L. (2008). Recent developments in biodegradation of industrial pollutants by white rot fungi and their enzyme system, Biodegradation, 19 771–783.
- Baldrian, P. (2006). Fungal laccases – occurrence and properties, FEMS Microbiol. Rev., 30 215-242.
- Baltacı, M.O. Genc, B. Arslan, S. Adıguzel, G. Adıguzel, A. (2017). Isolation and Characterization of Thermophilic Bacteria from Geothermal Areas in Turkey and Preliminary Research on Biotechnologically Important Enzyme Production, Geomicrobiol., J. 34 53-62.
- Bilal, M. Asgher, M. Parra-Saldivar, R. Hu, H. Wang, W. Zhang, X. Iqbal, H.M.N. (2017). Immobilized ligninolytic enzymes: an innovative and environmental responsive technology to tackle dye-based industrial pollutants—a review, Sci. Total Environ., 576 646–659.
- Bozoglu, C. Adıguzel, A. Nadaroglu, H. Yanmis, D. Gulluce, M. (2013). Purification and Characterization of Laccase from newly isolated *Thermophilic Brevibacillus* sp. (Z1) and its applications in removal of Textile Dyes, Res. J. Biotechnol., Vol. 8 (9)
- Bradford, M.M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, Anal. Biochem., 72, 248.
- Chefetz, B. Chen, Y. Hadar, Y. (1998). Purification and Characterization of Laccase from *Chaetomium thermophilium* and Its Role in Humification, Environ. Microbiol., 64, 3175–3179.
- Diamantidis, G. Effosse, A. Potier, P. Bally, R. (2000). Purification and characterization of the first bacterial laccase in the rhizospheric bacterium *Azospirillum lipoferum*, Soil Biol. Biochem., 32 919-927.
- Dube, E. Shareck, F. Hurtubise, Y. Beauregard, M. Daneault, C. (2008). Decolourization of recalcitrant dyes with a laccase from *Streptomyces coelicolor* under alkaline conditions, Ind J. Microbiol. Biotechnol., 35 1123–1129.
- Dwivedi, U.N. Singh, P. Pandey, V.P. Kumar, A.J. (2010). Structure-Function Relationship among Bacterial, Fungal and Plant Laccases, Mol. Catal. B: Enzym. 68, 117–128.

- Fang, Z. Li, T. Wang, Q. Zhang, X. Peng, H. Fang, W. Hong, Y. Ge, H. Xiao, Y. (2011). A bacterial laccase from marine microbial metagenome exhibiting chloride tolerance and dye decolorization ability, *Appl Microbiol Biotechnol.*, 89 1103–1110.
- Forootanfar, H. Faramarzi, M.A. (2015). Insights into laccase producing organisms, fermentation states, purification strategies, and biotechnological applications, *Biotechnol. Prog.* 31 1443–1463.
- Giardina, P. Faraco, V. Pezzella, C. Piscitelli, A. Vanhulle, S. Sannia, G. (2010). Laccases: a never-ending story, *Cell. Mol. Life Sci.* 67 369–385.
- Guan, Z.B. Zhang, N. Song, C.M. Zhou, W. Zhou, L.X. Zhao, H. Xu, C.W. (2014). Molecular Cloning, Characterization, and Dye-Decolorizing Ability of a Temperature and pH-Stable Laccase from *Bacillus subtilis* X1, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 172, 1147–1157.
- Heinfling, A. Martinez, A.T. Martinez, M.J. Bergbauer, M. Szewzyk, U. (1998). Purification and characterization of peroxidases from the dye-decolorizing fungus *Bjerkandera adusta*, *FEMS Microbiol. Lett.*, 165.
- Idris, A.S. Pandey, A. Rao, S.S. Sukumaran, R.K. (2017). Cellulase production through solid-state tray fermentation, and its use for bioethanol from sorghum stover, *Bioresour. Technol.*, 242, 265–271.
- Jaiswal, N. Pandey, V.P. Dwivedi, U.N. (2015). Purification of a thermostable alkaline laccase from papaya (*Carica papaya*) using affinity chromatography, *Process Biochem.*, 72 326–332
- Jean, S.J. Lim, S.J. (2017). Purification and Characterization of the Laccase Involved in Dye Decolorization by the White-Rot Fungus *Marasmius scorodonius*, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 27 1120–1127.
- Jeon, S.J. Park, J.H. (2020). Refolding, characterization, and dye decolorization ability of a highly thermostable laccase from *Geobacillus* sp. JS12, *Protein Expr. Purif.*, 173, 105646.
- Kesebir, A.O. Kilic, D. Sisecioglu, M. Adiguzel, A. Kufrevioglu, O.I. (2021). Recombinant laccase production from *Bacillus licheniformis* O12: Characterization and its application for dye decolorization, *Biologia*, 76 3429–3438.
- Kim, H.W. Lee, S.Y. Park, H. Jeon, S.J. (2015). Expression, refolding, and characterization of a small laccase from *Thermus thermophilus* HJ6, *Protein Expr. Purif.*, 114 37–43.
- Koschorreck, K. Richter, S.M. Ene, A.B. Roduner, E. Schmid, R.D. Urlacher, V.B. (2008). Cloning and characterization of a new laccase from *Bacillus licheniformis* catalyzing dimerization of phenolic acids, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79, 217–224.
- Kumar, V.V. Sathyaselvabala, V. Premkumar, M.P. Vidyadevi, T. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381117711002402> - ! Sivanesan, Si. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381117711002402> - ! (2012). Biochemical characterization of three phase partitioned laccase and its application in decolorization and degradation of synthetic dyes, *J. Mol. Catal., B Enzym.*, 74 63–72.
- Laemmli, U.K. (1970). Cleavage of structural proteins during in assembly of the heat of bacteriophage T4, *Nature*, 227 680–685.
- Lorenzo, M. Moldes, D. Sanromán, M.A. (2006). Effect of heavy metals on the production of several laccase isoenzymes by *Trametes versicolor* and on their ability to decolourise dyes, *Chemosphere*, 63, 912–917.
- Mehandia, S. Sharma, S.C. Arya, S.K. (2020). Isolation and characterization of an alkali and thermostable laccase from a novel *Alcaligenes faecalis* and its application in decolorization of synthetic dyes, *Biotechnol. Rep.*, 25 e00413.
- Miyazaki, K. (2005). A hyperthermophilic laccase from *Thermus thermophilus* HB27, *Extremophiles*, 9, 415–425.
- Sadhasivam, S. Savitha, S. Swaminathan, K. Feng-Huei, L. (2008). Production, purification and characterization of mid-redox potential laccase from a newly isolated *Trichoderma harzianum* WL1, *Process Biochem* 2008, 43, 736–742.
- Moon-Jeong, H. Hyoung-Tae, C. Hong-Gyu, S. (2005). Purification and Characterization of Laccase from the White Rot Fungus *Trametes versicolor*, *J Microbiol.* 43 555–560.

- Murugesan, K. Kim, Y.M. Jeon, J.R. Chang, Y.S. (2009). Effect of metal ions on reactive dye decolorization by laccase from *Ganoderma lucidum*, *Journal of Hazardous Materials*, 168 523-529.
- Rezaei S. Shahverdi AR. Faramarzi M.A. (2017). Isolation, one-step affinity purification, and characterization of a polyextremotolerant laccase from the halophilic bacterium *Aquisalibacillus elongatus* and its application in the delignification of sugar beet pulp, *Bioresour. Technol.*, 230 67–75.
- Rudakiya, D.M. Patel, D.H. Gupte, A. (2020). Exploiting the potential of metal and solvent tolerant laccase from *Tricholoma giganteum* AGDR1 for the removal of pesticides, *Int. J. Biol. Macromol.*, 144, 586–595.
- Sadeghian-Abadi, S. Rezaei, S. Yousefi-Mokri, M. Faramarzi, M.A. (2019). Enhanced production, one-step affinity purification, and characterization of laccase from solid-state culture of *Lentinus tigrinus* and delignification of pistachio shell by free and immobilized enzyme, *J. Environ. Manage.*, 244 235–246.
- Saito, K. Ikeda, R. Endo, K. Tsujino, Y. Takagi, M. Tamiya, E.J. (2012). Isolation of a novel alkaline-induced laccase from *Flammulina velutipes* and its application for hair coloring, *Biosci. Bioeng.*, 113 575–579.
- Santhanam, N. Vivanco, J.M. Decker, S.R. Reardon, K.F. (2011). Expression of industrially relevant laccases: prokaryotic style, *Trends Biotechnol.* 29 480–489.
- Singh, G. Bhalla, A. Kaur, P. Capalash, N. Sharma, P. (2011). Laccase from prokaryotes: a new source for an old enzyme, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 10 309–326.
- Shujing, S. Yonghui, Z. Youxiong, Q. Bixian, L. Kaihui, H. Liping, X. (2013). Purification and characterization of fungal laccase from *Mycena purpureofusca*, *Chiang Mai J Sci*, 40, 151–160.
- Sunil, S.M. Renuka, P.S. Pruthvi, K. Swetha, M. Malini, S. Veema, S.M. (2011). Isolation, Purification, and Characterization of Fungal Laccase from *Pleurotus sp.* SAGE-Hindawi Enzyme, Research Article ID 248735.
- Trubitsina, L.I. Tishchenko, S.V. Gabdulkhakov, A.G. Lisov, A.V. Zakharova, M.V. Leontievsky, A.A. (2015). Structural and functional characterization of two-domain laccase from *Streptomyces viridochromogenes*, *Biochimie*, 112 151e159.
- Vantamiru, A.B. Kaliwal, B.B. (2016). Purification and characterization of laccase from *Marasmius* species BBKAV79 and effective decolorization of selected textile dyes, *3 Biotech*, 6 189.
- Xiao, Y. Tu, X. Wang, J. Zhang, M. Cheng, Q. Zeng, W. Shi, Y. (2003). Purification, molecular characterization and reactivity with aromatic compounds of a laccase from basidiomycete *Trametes sp.* strain AH28-2, *Appl Microbiol Biotechnol*, 60, 700–707.
- Xiao, X. Xu, C.C. Wu, Y.M. Cai, P.J. Li, W.W. Du, D.L. Yu, H.Q. (2012). Biodecolorization of Naphthol Green B dye by *Shewanella oneidensis* MR-1 under anaerobic conditions, *Bioresour. Technol.*, 110 86–90.
- Yang, J. Lin, Q. Ng, T.B. Ye, X. Lin, J. (2014). Purification and Characterization of a Novel Laccase from *Cerrena sp.* HYB07 with Dye Decolorizing Ability, *PLoS One*, 9 e110834.
- Yoshida. H. (1883). Chemistry of Lacquer (Urushi) Part 1, *J. Chem. Soc.* 43 472–486.

Atf İçin: Taşkın, İ., Sogukomerogullari, H. G. ve Sönmez, M. (2024). Pirimidin Halkası İçeren ONS Tridentat Schiff Baz Ligand ve Cu(II), Co(II) ve Pt(IV) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 345-355.

To Cite: Taşkın, İ., Sogukomerogullari, H. G. & Sönmez, M. (2024). Synthesis, Characterization and Thermal Studies of ONS Tridentate Schiff Base Ligand and Cu(II), Co(II) and Pt(IV) Complexes Containing Pyrimidine Ring. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 345-355.

Pirimidin Halkası İçeren ONS Tridentat Schiff Baz Ligand ve Cu(II), Co(II) ve Pt(IV) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları

İbrahim TAŞKIN¹, Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI², Mehmet SÖNMEZ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Yeni bir Schiff bazı ve metal kompleksleri sentezlendi
- Tüm bileşikler, fiziksel ölçümlerin yanı sıra spektroskopik tekniklerle karakterize edildi.
- Tüm komplekslerin termal çalışmalarını yapıldı

Anahtar Kelimeler:

- Pirimidin-2-tiyon
- Schiff baz
- Metal kompleks
- Termal çalışmalar

Synthesis, Characterization and Thermal Studies of ONS Tridentate Schiff Base Ligand and Cu(II), Co(II) and Pt(IV) Complexes Containing Pyrimidine Ring

Highlights:

- A new Schiff base and its metal complexes have been synthesized
- All the compounds were characterized by physical measurements, as well as spectroscopic techniques
- Thermal studies of all complexes were carried out

Keywords:

- Pyrimidine-2-thione
- Schiff base
- Metal complexes
- Thermal Studies

ÖZET:

Bu çalışmada, N-aminopirimidin-2-tiyon ve 2-furfural'ın kondenzasyonundan türeyen ONS tridentat Schiff baz ligand ((1-(furan-2-ilmethyleneamino))-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-tiyon) ve Pt(IV), Co(II), Cu(II) kompleksleri sentezlendi ve NMR (sadece ligand), UV-Vis, FT-IR, manyetik duyarlılık, elementel analiz, TGA/DTA ve molar iletkenlik ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin elektrolitik iletkenlik değerleri 0.82-5.19 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında olup, bileşikler elektrolitik iletkenlik özelliğine sahip değildir. Manyetik duyarlılık ölçümleri L-Cu, L-Co ve L-Pt kompleksleri için sırasıyla 1.70 BM, 4.64 BM ve 2.48 BM olarak kaydedilmiştir. Cu(II) ve Pt(IV) kompleksleri için oktahedral geometri, Co(II) kompleksi için tetrahedral geometri önerilmiştir. Schiff baz metal komplekslerinin termal kararlılıklarını incelenmiştir. Schiff baz metal komplekslerinin termal kararlılıklarının Pt>Co>Cu şeklinde olduğu görülmüştür.

ABSTRACT:

In this study, the novel ONS tridentate Schiff base ligand ((1-(furan-2-ylmethyleneamino))-4-phenyl-5-benzoyl-pyrimidine-2-thione) and its Pt(IV), Co(II) and Cu(II) complexes were synthesized and characterized by NMR (for ligand), UV-Vis, IR, magnetic moment, elemental analysis, TGA/DTA and molar conductance. The electrolytic conductivity values of the synthesized compounds are in the range of 0.82-5.19 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and the compounds do not have electrolytic conductivity. Magnetic susceptibility measurements were recorded as 1.70 BM, 4.64 BM and 2.48 BM for the L-Cu, L-Co and L-Pt complexes, respectively. While the Cu(II) and Pt(IV) complex exhibits an octahedral structure, the Co(II) complex exhibits a tetrahedral structure. The thermal stability of Schiff base metal complexes was investigated. The thermal stability of Schiff base metal complexes was found to be Pt>Co>Cu.

¹İbrahim TAŞKIN (Orcid ID: 0000-0002-3985-5984), Mehmet SÖNMEZ (Orcid ID: 0000-0003-3127-666X), Gaziantep Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

²Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI (Orcid ID: 0000-0002-0575-8131), Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Gaziantep, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet SÖNMEZ, e-mail: msonmez@gantep.edu.tr

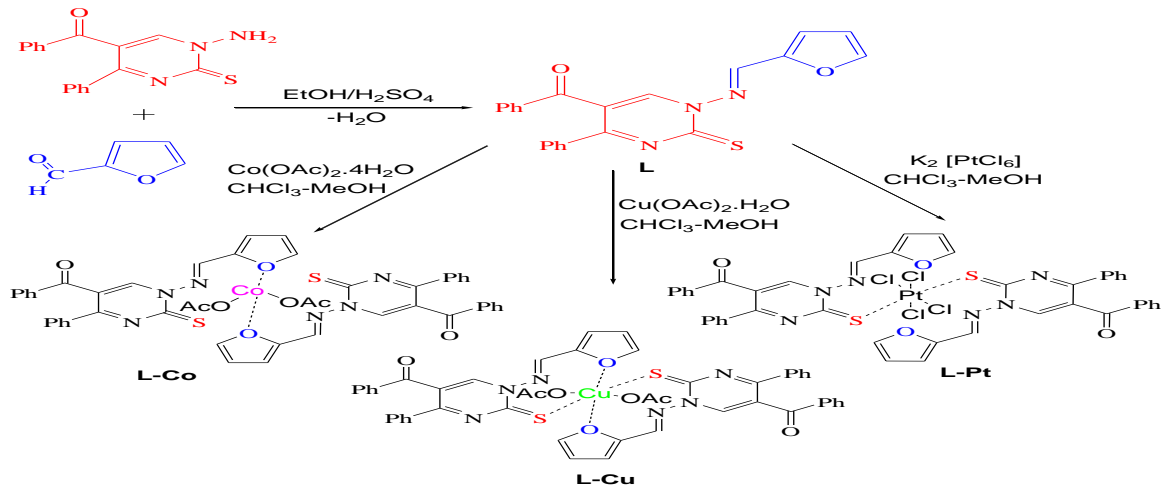
Bu çalışma İbrahim TAŞKIN'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Bu makalenin bir kısmı 26-29 Haziran 2012 tarihlerinde Ankara'da düzenlenen "10th International Symposium Pharmaceutical Sciences" kongresinde poster olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

Schiff bazları, ilk kez 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenen ve günümüze kadar halen yoğun olarak çalışılan önemli bileşikler arasında yer almaktadır. Her geçen gün literatüre bir çok yeni Schiff baz ve kompleksleri kazandırılıp, farklı uygulama alanları araştırılmaktadır. Schiff bazları yapılarındaki donör atomlar sayesinde kompleksleşme yapmaya uygun bileşiklerdir. Bu nedenle Schiff bazları ligand özelliğinde olup çeşitli metal tuzlarıyla metal kompleks oluşturabilecek yapılardır. Schiff bazlarıyla yapılan çalışmalar incelendiğinde antikanser (Mandal ve ark., 2023; Gokulnath ve ark., 2022; Qi ve ark., 2022), analjezik (Dewangan ve ark., 2017), antibakteriyel (Devi ve ark., 2023; Rangaswamy ve ark., 2022, Sönmez ve ark., 2014), antitümör (Sun ve ark., 2021), antifungal (Devi ve ark., 2023; Amirthaganesan ve ark., 2022; Çelik ve ark., 2018; Palaniammal ve Vedanayaki, 2021), antiinflamatuvar (Azam ve ark., 2020), anticandida (Creaven ve ark., 2010), antimalaryal (Savir ve ark., 2021; Vincent ve Joseph, 2021), antikonvülsan (Sridhar ve ark., 2002), anti-HIV (Shanty ve ark., 2019), ülserojenik (Abdellatif ve ark., 2021), antitüberkuloz (Vincent ve Joseph, 2021), katalitik (Kaur ve ark., 2021; Sogukomerogullari ve ark., 2019), iletkenlik (Yılmaz ve Saçak, 2017) gibi birçok farklı uygulama alanlarının olduğu görülmektedir.

Pirimidinler ve türevleri ilaç araştırmalarında oldukça öneme sahiptir. Özellikle doğal pirimidin bazlarına benzerlikleri, bu bileşiklerin farklı makro yapılarla ve reseptörlerle etkileşebileceği ihtimalini doğurmaktadır. (Abd El-Mageed ve ark., 2021; Varano ve ark., 2019; Mishra ve ark., 2010) Bu sebeple yeni ilaç aktif maddelerin sentezinde pirimidinler ve bunların türevleri oldukça önemlidir. Yapısında pirimidin ve furan halkası içeren heterohalkalı bileşikler furopirimidin türevleri olarak adlandırılmakla beraber; antimikrobiyal, enzim inhibitörü, antikanser ve antiviral etki gibi değişik bir çok biyolojik aktivite de göstermektedir. (Abdel Hamid ve Shehta, 2019; Wang ve ark., 2023; Wang ve ark., 2018) Pirimidin ve furan halkasını yapısında bulunduran Schiff bazları literatürde mevcuttur ancak sayıları azdır. Bu bakımdan sentezlenen Schiff bazı ve kompleksleri furopirimidin heterohalkalı bileşiklere örnek teşkil etmektedir.

Bu çalışma, N-aminopirimidin-2-tiyon and 2-furfural'ın reaksiyonundan Schiff baz ligand (1-(furan-2-ilmetlenamino))-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-tiyon (L) sentezlendi. Ligand sırasıyla Cu(OAc)₂, Co(OAc)₂ ve K₂[PtCl₆] metal tuzlarıyla reaksiyona sokularak L-Cu, L-Co ve L-Pt metal kompleksleri elde edildi (Şekil 1). Sentezlenen ligand ve metal kompleksleri FT-IR, NMR (sadece ligand), elementel analiz, UV-Vis, molar iletkenlik ve manyetik süsebtibilite ile karakterize edildi.



Şekil 1. Schiff baz ligand ve metal komplekslerin sentez şeması

MATERYAL VE METOT

Materyal

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmalarının Türkiye distribütörlerinden sağlanmış olup, ileri saflaştırma yapılmaksızın kullanılmıştır. Reaksiyonlar, UV ışığı (254 nm) ile görselleştirilerek Merck silika jel 60 F₂₅₄ plakaları kullanılarak ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlendi. Verimler, maddelerin saflaştırılması ile hesaplandı. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (N-aminopirimidin-2-tiyon) literatür prosedürüne göre yapıldı. (Akçamur ve ark., 1988; Akçamur ve ark., 1989). Maddelerin elementel analizler testlerini yapmak için Thermo Scientific Flash 2000 CHNS analizörü kullanıldı. UV-Vis, bir PG Instruments T80+UV/Vis spektrometre üzerinde 190-1100 nm aralığında DMF'de kaydedildi. Komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümleri, Sherwood Scientific model cihazla yapıldı. NMR spektrumları, Bruker High Performance Digital FT-NMR (400 MHz) spektrometresiyle, iç standart olarak TMS kullanılarak ve bileşikler d₆-DMSO çözücüsünde çözülerek kaydedildi. IR verileri, bir PerkinElmer Spectrum 100 FTIR (ATR) model FT-IR spektrometresine kaydedildi. Tüm bileşiklerin molar iletkenliği, ORION 4 STAR pH Conductivity Benchtop model iletkenlik ölçer kullanılarak oda sıcaklığında DMF içinde ölçüldü.

Ligandın Sentezi (L)

((1-(furan-2-ilmetlenamino))-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-tiyon) (L): 2-furfural (0.096 g, 1 mmol) ve N-aminopirimidin-2-tiyon (0.307 g, 1 mmol) 20 ml etanol çözücüsünde içine 0.1 ml H₂SO₄ eklenerek 5 saat geri soğutucu altında 70-75 °C de ısıtıldı. (Şekil 1). Çökelti, oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra süzülde ve ham ürün, n-butanol içinde yeniden kristallendirildi ve vakumlu desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Koyu sarı bir katı olarak elde edildi. (71 %); mp. 195-196 °C. IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3066 (C-H)_{arom.}, 1648 (C=O), 1612 (C=N), 1595 (C=C), 1112 (C=C-H), 1291 (C-O-C), 1224,731 (C=S). ¹H-NMR (d₆-DMSO,400 MHz): δ 8.88 (s, 1H, H-17, HC=N-), 8.78 (s, 1H, H-6,pirimidin), 7.86-6.79 (m, 13H, aromatik H), ¹³C NMR (d₆-DMSO, 400 MHz): δ 192.01 (C=O), 176.05 (C=S), 164.33 (C-4), 158 (C=N, C-17), 149.19 (C-6), 147.79 (C-18), 147.00 (C-20), 136.92 (C-8), 136.76 (C-11), 134.51 (C-12), 131.55 (C-15), 130.53 (C-9), 129.55 (C-10), 129.42 (C-13), 129.10 (C-14), 122.26 (C-21), 120.64 (C-22), 113.89 (C-5); UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 269 (0.675), 302 (0.686), 432 (0.102) nm; Teorik C₂₂H₁₅N₃O₂S (385.44): C, 68.55; H, 3.92; N, 10.90; S, 8.32. Bulunan: C, 68.22; H, 3.95; N, 11.03; S, 8.02 %.

Komplekslerin Genel Sentezi (L-Cu, L-Co, L-Pt)

Cu(II), Co(II) ve Pt(IV) kompleksleri, genel bir prosedüre göre elde edildi. ((1-(furan-2-ilmetlenamino))-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-tiyon) (L) (0.193 g, 0.5 mmol) ve M(OAc)₂ / K₂[PtCl₆]'nın (0.25 mmol) 1:2 metal:ligand sitokiyometrik orandaki karışımı 30 mL kuru 1:1 kloroform:metanol içinde 70 °C'de 45 dakika karıştırıldı. Çözücü evaporatörle uzaklaştırıldı ve kalan katı metanol ve saf su içerisinde yıkandı. Ayrıca elde edilen kompleksler, renkli bileşikler olup, THF çözeltisine Et₂O'nin yavaş buhar difüzyonu ile saflaştırıldı. [Cu(L)₂(AcO)₂].4H₂O, [Co(L)₂(AcO)₂] ve [Pt(L)₂Cl₄] kompleksleri (Şekil 1) Cu(AcO)₂·H₂O (0.25 mmol, 0.05 g), Co(AcO)₂·4H₂O (0.25 mmol, 0.063 g) ve K₂[PtCl₆] (0.25 mmol, 0.121 g) metal tuzları kullanılarak sentezlendi.

[Cu(L)₂(AcO)₂].4H₂O kompleksi (L-Cu): Turuncu, katı. Verim: 0.143 g (28 %); 156 °C dekompoze. IR,(ATR) ν , cm⁻¹: 3306 (O-H), 3056(C-H)_{pirimidin}; 2987 (C-H)_{alf}; 1647 (C=O)_{benzoil}; 1574 (C=N); 1319 (C-O)_{fenolik}, 1254, 747 cm⁻¹ (C=S),. μ_{eff} : 1.70 BM; UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 286 (0.236), 410 (0.096), 446 (0.106), 510 (0.058) nm; Teorik C₄₈H₄₄CuN₆O₁₂S₂ (1024.57): C, 56.27; H, 4.33; N, 8.20; S, 6.26 Bulunan: C, 56.01; H, 3.57; N, 8.75 S, 6.65%.

[Co(L)₂(AcO)₂] kompleksi (**L-Co**): Koyu kahverengi, katı. Verim: 0.184 g (37%); 194 °C dekompoze. IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3058 (C-H)_{pirimidin}; 2900 (C-H)_{Alf}; 1651 (C=O)_{benzoil}; 1584 (C=N); 1285 (C-O)_{fenolik}, 1226, 732 cm⁻¹ (C=S); μ_{eff} : 4.64 BM; UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 298 (0.260), 347 (0.145), 430 (0.085) nm. Teorik C₄₉H₃₉CoN₆O₈S₂ (962.93): C;61.12; H, 4.08; N, 8.73; S, 6.66. Bulunan: C, 60.75; H, 3.59; N, 8.95; S, 7.24%.

[Pt(L)₂Cl₄] kompleksi (**L-Pt**): Turuncu, katı. Verim: 0.157 g (28%); 200°C dekompoze. IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3067 (C-H)_{pirimidin}; 2997 (C-H)_{Alf}; 1650 (C=O)_{benzoil}; 1595 (C=N); 1292 (C-O)_{fenolik}; 1225, 731 cm⁻¹ (C=S); μ_{eff} : 2.48 BM; UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 268 (0.310), 302 (0.448), 435 (0.098) nm; Teorik. C₄₅H₃₃Cl₄N₆O₄PtS₂ (1120,04): C, 48.14; H, 2.96; N, 7.48; S, 5.71. Bulunan: C, 47.86; H, 2.76; N, 7.74; S, 6.10 %.

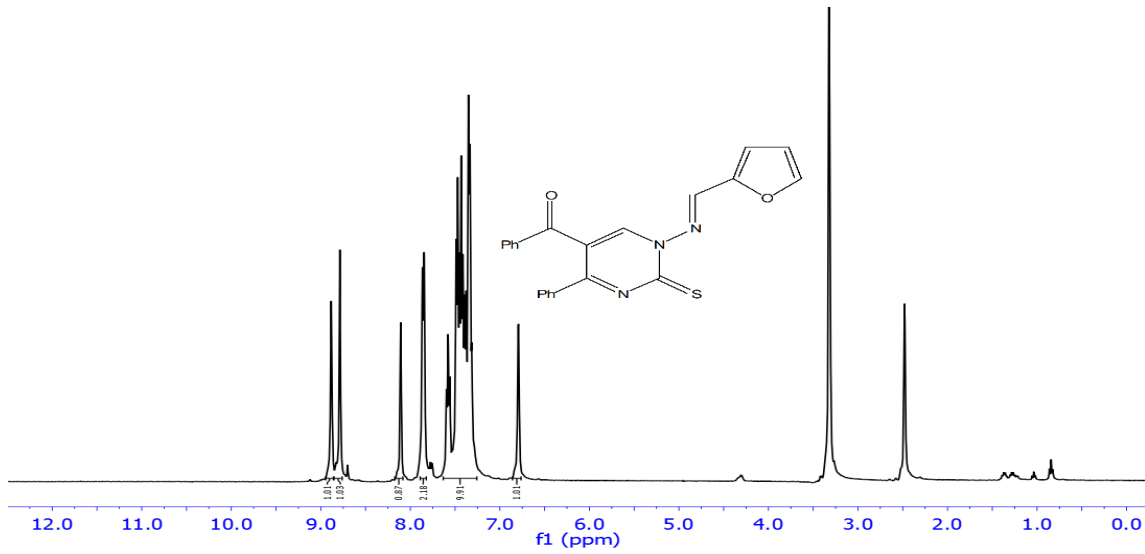
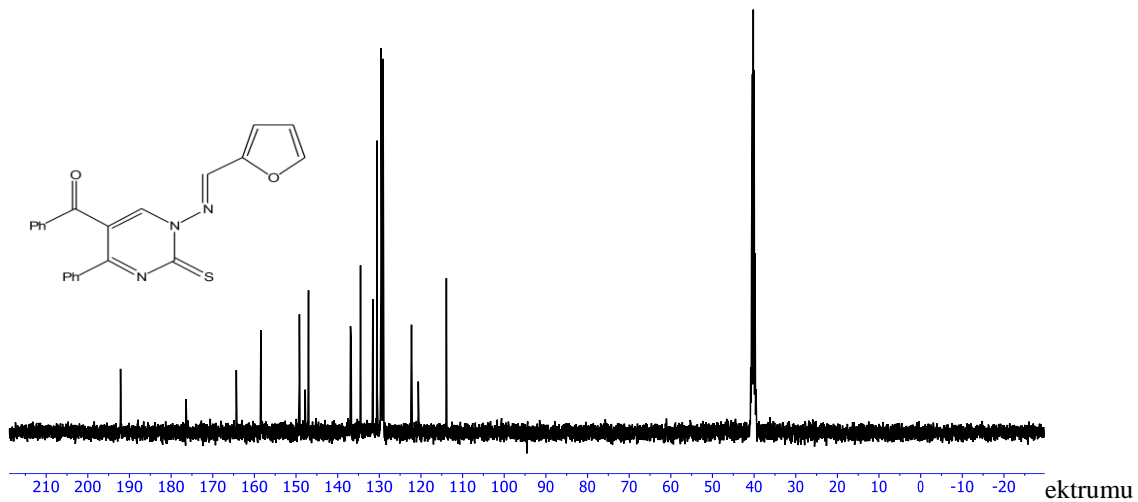
BULGULAR VE TARTIŞMA

Schiff bazı ligandı ((1-(furan-2-ilmetlenamino))-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-tiyon) (L), N-aminopirimidin-2-tiyonun 2-furfural ile etanol çözücüsünde kondenzasyonundan elde edildi (Şekil 1). Schiff baz ligandı etanol, metanol, THF ve n-butanol içinde çözünür.

Tridentat Schiff bazı ligandı bakır(II), kobalt(II) ve platin(IV) metal tuzlarıyla reaksiyona girerek [M(L)₂] \cdot nH₂O genel formülüne karşılık gelen kompleksleri sentezlendi. Veriler komplekslerin 1:2 metal-ligand sitokiyometrik oranında elde edildiğini gösterdi. Sentezlenen bileşikler FT-IR, NMR (sadece ligand), elemental analiz, UV-Vis, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik vb. tekniklerle incelenmiştir. Oda sıcaklığında Schiff bazı metal kompleksleri katı halde, renkli ve çok karardır. Kompleksler DMSO, DMF ve THF' de çözünür. Bileşiklerin 10⁻³ M konsantrasyonda, oda sıcaklığında, DMF çözücüsündeki molar iletkenlik değerlerinin 0,82-5,19 μ S/cm aralığında olması metal komplekslerinin elektronik olmayan yapısını göstermektedir. (Maravalli 1999; Sönmez ve ark., 2014). Pt(IV) kompleksinin elektrolitik iletkenlik verilerine bakıldığında Cl gruplarının koordinasyon küresinde olduğu söylenebilir. Çünkü klor grupları koordinasyon küresinin dışında olsaydı, kompleksin elektrolitik iletkenliğinin olması beklenirdi. Bakır(II) ve platin(IV) kompleksleri oktahedral geometri gösterirken, kobalt(II) kompleksi dört koordinasyonlu tetrahedral geometri göstermektedir. Bileşiklerin tek kristalleri elde edilememiştir.

Metal komplekslerinin IR spektrumları, kompleksleşme sırasında ligandın metale bağlanma durumunu belirlemek için Schiff bazının IR spektrumuyla karşılaştırıldı. Schiff baz ligandının IR spektrumunda azometin (C=N) grubuna ait 1612 cm⁻¹ dalga boyunda keskin bir bant görülmektedir. (Keser Karaoğlan, 2022; Sönmez ve Şekerci, 2007). Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, liganddaki (C=N) azometin grubunun gerilme bandının komplekslerde hemen hemen aynı yerde olduğu gözlenmiştir. Bu, azometin grubunun kompleksleşmeye katılmadığını gösterir. (Keser Karaoğlan, 2022) L ligandında 1224 ve 731 cm⁻¹'de pirimidin halkasının ν (C=S) grubuna ait orta yoğunlukta bir bant ortaya çıktı. (El Sayed ve Abdelrehim, 2021; Gülcan ve ark., 2012; Kumari ve ark., 2022). Ligandın tiyon grubunun esneme bantları, Pt(IV) ve Cu(II) komplekslerinin IR spektrumunda değişiklik gösterdi. Bunun nedeninin ligandın (C=S) grubunun metal iyonlarıyla koordinasyonu olduğu düşünülmektedir. (Gülcan ve ark., 2012). Ancak, Co(II) kompleksinin IR spektrumunda, bu bant, ligandinkiyle aynı yerde gözlemlendiği için, Co(II) iyonuna koordinasyonda tiyon kükürtünün bağlantısının olmadığı düşünülmüştür. (Şekil 2). Co(II) kompleksindeki kompleksleşmenin, furan halkasındaki oksijen aracılığıyla meydana geldiği düşünülmektedir. Çünkü ligandda 1291 cm⁻¹'de görülen gerilme bandı Co(II) kompleksinde 1285 cm⁻¹'e kaymıştır. Ayrıca komplekslerdeki 591-531 cm⁻¹ ve 478-480 cm⁻¹'deki yeni oluşan bantlar sırasıyla ν (M-O) ve ν (M-S) titreşimlerine atfedilir. (Ahmed ve ark., 2022; Sönmez

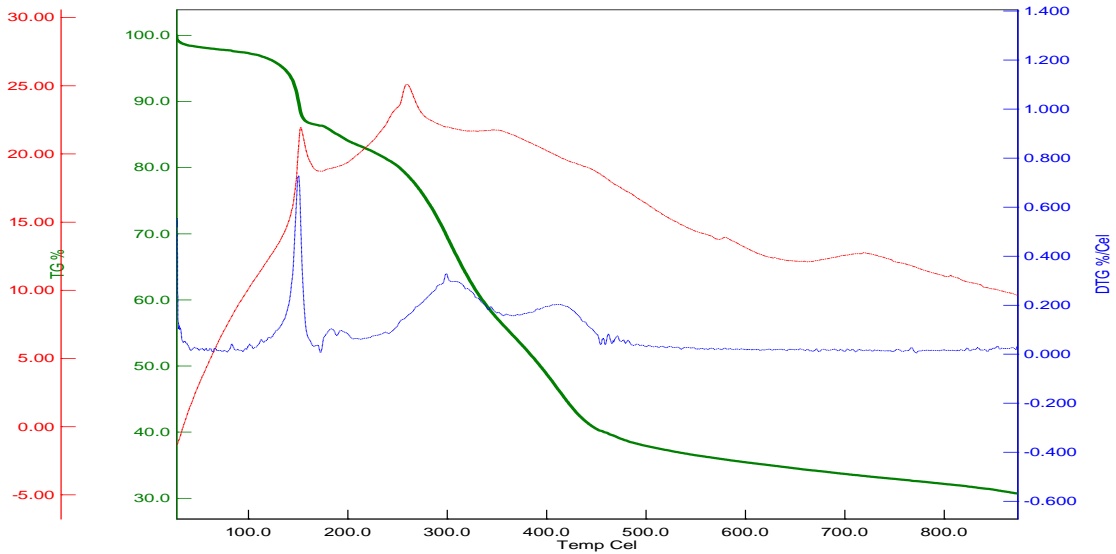
ve Şekerci, 2007; Uçan ve ark., 2005; Sönmez ve Şekerci, 2003). Schiff bazı ligandının (L) ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, d_6 -DMSO solventi kullanılarak kaydedildi. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, Schiff bazının azometin protonu (H-17) δ 8.88 ppm'de keskin bir singlet olarak, pirimidin halkasının protonu, δ 8.79 ppm'de singlet olarak görüldü. (El Sayed and Abdelrehim, 2021) Liganda ait diğer aromatik protonlar multiplet olarak, spektrumda 8 7.86-6.79 ppm arasında görülmüştür (Şekil 2). Schiff bazı ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda 164.33 ppm ve 158.44 ppm'deki sinyaller, C=N gruplarına atfedilmiştir. (Sogukomerogullari ve ark., 2021; Sogukomerogullari ve ark., 2019; Deswal ve ark., 2022). Ligandın ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde, 149.19-113.89 ppm aralığında aromatik karbon sinyalleri ortaya çıkmıştır. Schiff bazı ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda, 192.14 ppm, 176.40 ppm ve 149.19-113.89 ppm'deki sinyaller, sırasıyla C=O ve C=S gruplarına ve aromatik karbonlara atfedilmiştir (Şekil 3). (El Sayed ve Abdelrehim, 2021; Gülcan ve Sönmez, 2011)

Şekil 2. Bileşik (L)' nin ^1H -NMR SpŞekil 3. Bileşik (L)' nin ^{13}C -NMR Spektrumu

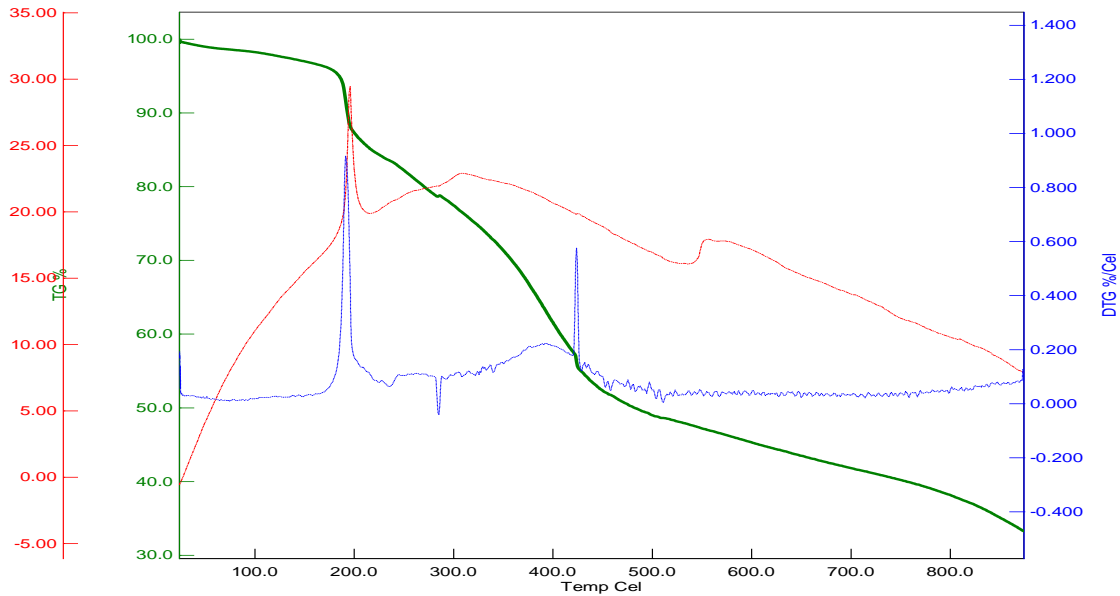
Metal komplekslerinin elektronik spektrumları incelendiğinde, Schiff baz ligandına ait π - π^* ve n - π^* geçişlerine atfedilebilen 268 ve 347 nm arasındaki bantları gösterir. (Soğukömeroğulları ve ark., 2015). UV-Vis spektrumunda 347-446 nm bölgesindeki bantlar metal ile ligand arasındaki yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Sadece bakır kompleksinde 510 nm'de d-d geçişleri gözlenirken, diğer

komplekslerde bu geçişler gözlenmemiştir (Soğukömeroğulları ve ark., 2015). Bunun nedeni ise yük transfer geçişlerinin d-d geçişlerini maskeleydiği düşünülmektedir. (Sönmez ve ark., 2014; Lever, 1980). Co(II) kompleksinin manyetik ölçüm değeri 4.64 BM'dir ve bu da tetrahedral geometriyi ortaya çıkarır. (Salib ve ark., 2003). L'nin bakır kompleksinin eşleşmemiş bir elektron için beklenen 1.70 BM manyetik ölçüm değerini gösterdiği ve bozuk oktahedral geometride olduğu düşünülmektedir. (Salib ve ark., 2003; Modi, 2009). Pt(IV) kompleksi için manyetik moment değeri 2.48 BM'dir ve oktahedral geometri ile uyumludur. (Kwon ve ark., 2003).

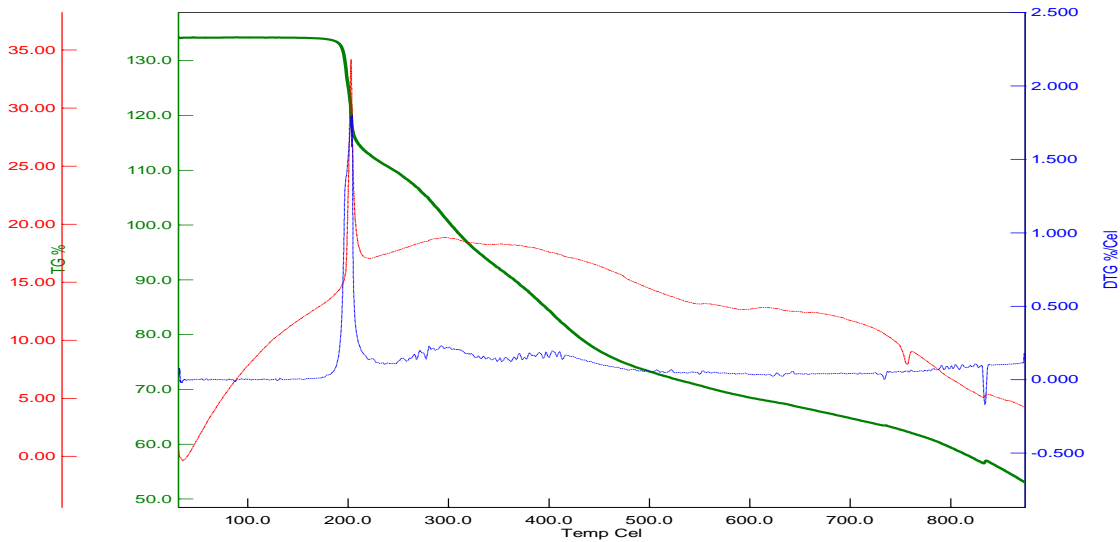
Pirimidin halkası içeren Schiff baz komplekslerinin termal kararlılıkları, 25-1000 °C sıcaklık aralığında, TGA eğrileri 60 saniyede bir 10 °C sıcaklık artışı olacak şekilde kuru hava ortamında alınarak kaydedilmiştir. Schiff baz metal komplekslerinin TGA eğrilerine bakıldığında, termal kararlılıklarının Pt>Co>Cu olduğu görülmüştür. L-Cu kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, beş basamakta termal bozunumun olduğu görülmüştür. İlk iki basamakta 4 mol su dehidratasyonu (Sönmez ve ark., 2010), ve asetat çıkışı, diğer basamaklarda ise organik grupların dekompoze olduğu ve en son metal oksite dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4). L-Co kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, beş basamakta termal bozunumun olduğu görülmüştür. İlk basamakta asetat gruplarına ait CO₂ çıkışı, diğer basamaklarda ise organik grupların dekompoze olduğu ve en son metal oksite dönüştüğü görülmektedir (Şekil 5). L-Pt kompleksinin TGA eğrisi incelendiğinde, dört basamakta termal bozunumun olduğu görülmüştür. Termal kararlılığı en yüksek olan metal kompleksidir. İlk basamakta 4 mol HCl çıkışı diğer basamaklarda ise organik grupların dekompoze olduğu ve en son metal oksite dönüştüğü görülmektedir (Şekil 6).



Şekil 4. L-Cu Kompleksinin TGA Eğrisi



Şekil 5. L-Co Kompleksinin TGA Eğrisi



Şekil 6. L-Pt Kompleksinin TGA Eğrisi

SONUÇ

Sonuç olarak, bu çalışmada pirimidin halkası içeren yeni bir heterosiklik Schiff bazı ligandı ve onun Pt(IV), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlendi ve karakterize edildi. Cu(II) ve Pt(IV) kompleksleri için oktahedral geometri, Co(II) kompleksi için ise tetrahedral geometri önerildi. Kompleksler düşük iletkenlik değerleri göstermiş olup, elektrolitik iletkenliğe sahip değildir. Komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiş ve termal olarak en kararlı kompleksin Pt(IV) kompleksi olduğu görülmüştür.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

İbrahim Taşkın: Araştırma, Metodoloji. Hatice Gamze Sogukomerogullari: Araştırma, Metodoloji, Makale yazma, Geçerlilik, Görselleştirme. Mehmet Sönmez: Araştırma, Metodoloji, Makale yazma, Geçerlilik, Görselleştirme, Proje yönetimi, Süpervizör

KAYNAKLAR

- Abdel Hamid, A.M., & Shehta, W. (2019). Synthesis of Some Novel Furan-tagged Thienopyrimidine Derivatives as Antibacterial Agents. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 56(2), 485-492.
- Abd El-Mageed, M.M.A., Eissa, A.A.M., Awatef, E.S.F., & Osman, E.E.A. (2021). Design and synthesis of novel furan, furo[2,3-d]pyrimidine and furo[3,2-e][1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidine derivatives as potential VEGFR-2 inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 116, 105336.
- Abdellatif, K.R.A., Abdelall, E.K.A., Elshemy, H.A.H., Philoppes, J.N., Hassanein, E.H.M. & Kahk, N.M. (2021). Optimization of pyrazole-based compounds with 1,2,4-triazole-3-thiol moiety as selective COX-2 inhibitors cardioprotective drug candidates: Design, synthesis, cyclooxygenase inhibition, anti-inflammatory, ulcerogenicity, cardiovascular evaluation, and molecular modeling studies. *Bioorganic Chemistry*, 114, 105122.
- Ahmed, Y.M. & Mohamed, G.G. (2022). Synthesis, spectral characterization, antimicrobial evaluation and molecular docking studies on new metal complexes of novel Schiff base derived from 4,6-dihydroxy-1,3-phenylenediethanone. *Journal of Molecular Structure*, 1256,132496.
- Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, K., Peters, E., & Schering, H. (1988). A convenient synthesis of functionalized 1H-Pyrimidine-2-thiones. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 25,1419-1422.
- Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., & Kollenz, G. (1989). Reactions of cyclic oxalyl compounds, part 29 [1]: A simple synthesis of functionalized 1H-Pyrimidines. *MonatsfürChem*, 120, 1015–1020.
- Amirthaganesan, K., Vadivel, T., Dhamodaran, M., & Chandraboss, V.L. (2022). In vitro antifungal studies of Ruthenium (III) complex derived from chitosan Schiff bases. *Materials Today: Proceedings*, 60(3), 1716-1720.
- Azam, M., Al-Resayes, S.I., Trzesowska-Kruszynska, A., Kruszynski, R., Shakeel, F., Soliman, S.M., Alam, M., Khan, M.R., & Wabaidur, S.M. (2020). Zn(II) complex derived from bidentate Schiff base ligand: Synthesis, characterization, DFT studies and evaluation of anti-inflammatory activity. *Journal of Molecular Structure*, 1201, 127177.
- Creaven, B.S., Duff, B., Egan, D.A., Kavanagh, K., Rosair, G., Thangella, V.R., & Walsh, M. (2010). Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases. *Inorganica Chimica Acta*, 363(14), 4048-4058.
- Çelik, A., Sogukomerogullari, H.G., Ozdemir, S., Yalcın, M.S., & Sönmez, M. (2018). Synthesis of complexes Co, Cu, Ni and Pd supported by “ONNO” type Schiff base ligand and their DNA cleavage, antioxidant effects and antimicrobial studies. *International Journal of Chemistry and Technology*, 2(1), 68-75.
- Deswal, Y., Asija, S., Dubey, A., Deswal, L., Kumar, D., Jindal, D.K., & Devi, J. (2022). Cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of thiadiazole based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization, DFT, antidiabetic and molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure*, 1253,132266.
- Devi, P., Singh, K., & Kubavat, B. (2023). Synthesis, spectroscopic, quantum, thermal and kinetics, antibacterial and antifungal studies: Novel Schiff base 5-methyl-3-((5-bromosalicylidene) amino)-pyrazole and its transition metal complexes. *Results in Chemistry*, 5,100813.
- Dewangan, D., Nakhate, K.T., Verma, V.S., Nagori, K., & Tripathi, D.K. (2017). Synthesis, Characterization, and Screening for Analgesic and Anti-Inflammatory Activities of Schiff Bases

- of 1,3,4-Oxadiazoles Linked With Quinazolin-4-One. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 54(6), 3187-3194.
- El Sayed, D.S., & Abdelrehim, E.M. (2021). Computational details of molecular structure, spectroscopic properties, topological studies and SARS-Cov-2 enzyme molecular docking simulation of substituted triazolo pyrimidine thione heterocycles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 261,120006.
- Gokulnath, G., Manikandan, R., Anitha, P., & Umarani, C. (2021). Synthesis, characterization, in vitro antimicrobial and anticancer activity of metal(II) complexes of Schiff base-derived from 3-formyl-2-mercaptoquinoline and thiosemicarbazide. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 196(12), 1078-1083.
- Gülcan, M., & Sönmez, M. (2011). Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) transition metal complexes of tridentate Schiff base derived from o-vanillin and N-aminopyrimidine-2-thione. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 186, 1962–1971.
- Gülcan, M., Sönmez, M., & Berber, İ. (2012). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a new pyrimidine Schiff base and its Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II) and Pd(II) complexes. *Turkish Journal of Chemistry*, 36,189-200.
- Kaur, M., Kumar, S., Younis, S.A., Yusuf, M., Lee, J., Weon, S., Kim, K.H., & Malik, A.K. (2021). Post-Synthesis modification of metal-organic frameworks using Schiff base complexes for various catalytic applications. *Chemical Engineering Journal*, 423,130230.
- Keser Karaoğlu, G. (2022). Synthesis of new Schiff base and its Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Co(II) complexes; photophysical, fluorescence quenching and thermal studies. *Journal of Molecular Structure*, 1256,132534.
- Kumari, B., Singh, K., & Sharma, A. (2022). Synthesis, crystal structure and molecular docking studies of novel Schiff base ligand 9-(((3-ethyl-5-mercapto/thio-4H-1,2,4-triazole-4-yl)imino)methyl)-anthracene and its complexes with Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II): Comparative spectral, thermokinetics, radical scavenging and antimicrobial studies. *Chemical Data Collections*, 38,100833.
- Kwon, Y.E., Whang, K.J., Park, Y.J., & Kim, K.H. (2003). Synthesis, characterization and antitumor activity of novel octahedral Pt(IV) complexes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 11,1669-1676.
- Lever, A.B.P. (1980). *Inorganic Electronic Spectroscopy* (4th ed.) London: Elsevier.
- Mandal, S., Sarkar, M., Denrah, S., Bagchi, A., Biswas, A., Cordes, D.B., Slawin, A.M.Z., & Saha, N.C. (2023). Catalytic and anticancer activity of two new Ni(II) complexes with a pyrazole based heterocyclic Schiff-base ligand: Synthesis, spectroscopy and X-ray crystallography. *Journal of Molecular Structure*,1287,135648.
- Maravalli, P.B., Dhumwad, S.D., & Goudar, T.R. (1999). Synthetic, spectral, thermal and biological studies of lanthanide(III) complexes with a Schiff base derived from 3-N-Methylpiperidino-4-Amino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, 525-540.
- Mishra, C.B., Barodia, S.K., Prakash, A., Senthil Kumar, J.B., & Luthra, P.M. (2010). Novel 8-(furan-2-yl)-3substituted thiazolo [5,4-e][1,2,4] triazolo[1,5-c] pyrimidine-2(3H)-thione derivatives as potential adenosine A2A receptor antagonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*,18(7), 2491-2500.
- Modi, C.K. (2009). Synthesis, spectral investigation and thermal aspects of coordination polymeric chain assemblies of some transition metal ions with bis-pyrazolones. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71,1741-1748.

- Palaniammal, A., & Vedanayaki, S. (2021). Synthesis, spectroscopic, anti microbial, anti cancer and DNA cleavage of mono nuclear bidentate Schiff base Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes obtained from (3,4-bis((E)-(1-(2- hydroxyphenyl) ethylidene)amino)(phenyl) methanone. *Materials Today: Proceedings*, 47(9), 1988-1998.
- Qi, J., Luo, Y., Zhou, Q., Su, G., Zhang, X., Nie, X., Lv, M., & Li, W. (2022). Synthesis, structure and anticancer studies of Cu(II) and Ni(II) complexes based on 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-4-aminoantipyrine Schiff-base. *Journal of Molecular Structure*, 1255, 132458.
- Rangaswamy, V., Renuka, S., & Venda, I. (2022). Synthesis, spectral characterization and antibacterial activity of transition metal (II) complexes of tetradentate Schiff base ligand. *Materials Today: Proceedings*, 51(4), 1810-1816.
- Salib, K.A.R., Saleh, A.A., El-Wafa, S.A., & El-Shafiy, H.F.O. (2003). Preparation and Characterization of Novel Asymmetrical Schiff-Base Ligands Derived from 2methyl-7-formyl-8-hydroxyquinoline and their Metal Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 56(4), 283-298.
- Savir, S., Liew, J.W.K., Vythilingam, I., Lim, Y.A.L., Tan, C.H., Sim, K.S., Lee, V.S., Maah, M.J., & Tan, K.W. (2021). Nickel(II) Complexes with Polyhydroxybenzaldehyde and O,N,S tridentate Thiosemicarbazone ligands: Synthesis, Cytotoxicity, Antimalarial Activity, and Molecular Docking Studies. *Journal of Molecular Structure*, 1242, 130815.
- Shanty, A.A., Raghu, K.G., & Mohanan, P.V. (2019). Synthesis, characterization: Spectral and theoretical, molecular docking and in vitro studies of copper complexes with HIV RT enzyme. *Journal of Molecular Structure*, 1197, 154-163.
- Soğukömeroğulları, H.G., Tok Taşkın, T., Yılmaz, F., Berber, İ., & Sönmez, M. (2015). Synthesis, characterization, biological studies, and molecular modeling of mixed ligand bivalent metal complexes of Schiff bases based on N-aminopyrimidine-2-one/2-thione. *Turkish Journal of Chemistry*, 39(3), 497-509.
- Sogukomerogullari, H.G., Sönmez, M., & Ceyhan, G. (2019). ONO Tip Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Özellikleri ve Termal Çalışmaları. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(3), 701-708.
- Sogukomerogullari, H.G., Yalçın, Ş.P., Ceylan, Ü., Aytar, E., Aygün, M., Richeson, D.S., & Sönmez, M. (2019). Synthesis of Fe and Cu metal complexes derived from ‘SNS’ Pincer type ligands and their efficient catalyst precursors for the chemical fixation of CO₂. *Journal of Chemical Science*, 131, 32-44.
- Sogukomerogullari, H.G., Taskin Tok, T., Uruş, S., & Sönmez, M. (2022). Pd (II) complexes bearing “SNS” pincer-type thioether ligands: Application as catalysts in the synthesis of vitamin K₃. *Applied Organometallic Chemistry*, 36(1), e6467.
- Sönmez, M., & Şekerci, M. (2003). Synthesis, characterization, and thermal investigation of copper(II), nickel(II), cobalt(II), and zinc(II) complexes with 5-benzoyl-1-(phenylmethylenamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 1689-1701.
- Sönmez, M., & Şekerci, M. (2007). The template synthesis, spectral characterization and thermal behaviour of new binuclear Schiff base complexes derived from N-aminopyrimidine with 2,3-butandion. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72, 259-264.
- Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, İ., & Şentürk, Z. (2010). A new pyrimidine-derived ligand, Npyrimidine oxalamic acid, and its Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), and Pd (II)

- complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 848-860.
- Sönmez, M., Sogukomerogullari, H.G., Öztemel, F., & Berber, İ. (2014). Synthesis and biological evaluation of a novel ONS tridentate Schiff base bearing pyrimidine ring and some metal complexes. *Medicinal Chemistry Research*, 23, 3451-3457.
- Sridhar, S.K., Pandeya, S.N., Stables, J.P. & Ramesh, A. (2002). Anticonvulsant activity of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. *European Journal of Pharmaceutical Science*, 16, 129-132.
- Sun, Y., Lu, Y., Bian, M., Yang, Z., Ma, X., & Liu, W. (2021). Pt(II) and Au(III) complexes containing Schiff-base ligands: A promising source for antitumor treatment. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 211, 113098.
- Uçan, S.Y., Uçan, M., & Mercimek, B. (2005). Synthesis and Characterization of new Schiff bases and their cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35, 417-421.
- Vincent, S.G. & Joseph, J. (2021). Evaluation of antioxidant activity and antimalarial activity of flavone based tetradentate ligand and its metal complexes. *Materials Today: Proceedings*, 45(2), 2159-2165.
- Wang, Y.Y., Xu, F.Z., Zhu, Y.Y., Song, B., Luo, D., Yu, G., Chen, S., Xue, W., & Wu, J. (2018). Pyrazolo[3,4d]pyrimidine derivatives containing a Schiff base moiety as potential antiviral agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 28(17), 2979-2984.
- Wang, Y., Li, K., Xu, W., & Gou, S. (2023). Design, synthesis, and biological evaluation of a series of benzofuran[3,2-d]pyrimidine-4(3H)-one derivatives containing thiosemicarbazone analogs as novel PARP-1 inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 139, 106759.
- Yılmaz Baran, N. & Saçak, M. (2017). Synthesis, characterization and molecular weight monitoring of a novel Schiff base polymer containing phenol group: Thermal stability, conductivity and antimicrobial properties. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 104-112.

To Cite: Avci Özbek, H. (2024). Molybdenum–Vanadium Oxide Clusters: Syntheses, Structures and Antibacterial Properties. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 356-362.

Molybdenum–Vanadium Oxide Clusters: Syntheses, Structures and Antibacterial Properties

Hülya AVCI ÖZBEK^{1*}

Highlights:

- Structural characterization
- Metal oxide
- Antimicrobial activity

Keywords:

- Molybdenum
- Molybdovanadate cluster
- Polyoxometalate
- Vanadium

ABSTRACT:

The design and synthesis of polyoxometalates (POMs), a type of inorganic compounds, are of great interest due to their interesting structural properties as well as their extensive theoretical and practical applications in catalysis, electrical conductivity, magnetism, optics and medicine. Therefore, in this study two molybdovanadates $[\text{Cu}(\text{phen})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ have been prepared by the reaction of the $[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}]^{6-}$ anion with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine in aqueous medium; characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR), Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), Thermogravimetric Analysis (TGA) and elemental analysis. The compounds show antibacterial activity against *Escherichia coli* (E. Coli) and *Staphylococcus aureus* (S. Aureus).

¹ Hülya AVCI ÖZBEK ([Orcid ID: 0000-0003-1508-2558](https://orcid.org/0000-0003-1508-2558)), Manisa Celal Bayar University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Manisa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hülya AVCI ÖZBEK¹, e-mail: hulya.avci@cbu.edu.tr

INTRODUCTION

Bacterial diseases are serious threats to human healthcare. Today, millions of people die each year from bacterial diseases. The development of effective antibacterial substances to solve the problem caused by bacterial diseases is attracting more and more attention of scientific researchers (Gong et al., 2023; Hegde et al., 2023; Gong et al., 2023; Yang et al., 2023). Studies on the preparation of new compounds to obtain effective antimicrobial active species are increasing rapidly (Bildirici et al., 2023). POMs in particular are considered to have a promising future in the pharmaceutical industry (Bjelic et al., 2015; Mousavi et al., 2022; Wang et al., 2017).

POMs are a wide family of early transition metal oxide cluster anions with exceptional physical and chemical properties and find application in many areas such as medicine, photoelectric chemistry, magnetism, catalysis and pharmaceuticals (Han et al., 2019; Lentink et al., 2023; Lou et al., 2008; Cetin and Korkmaz, 2018; Cetin et al., 2019; Korkmaz et al., 2023; Song et al., 2022; Xing et al., 2023). Since POMs have synergistic or direct antibacterial activity, some research has focused on the medicinal chemistry of POMs such as antitumour, antiviral and antibacterial have been reported (Avci Özbek et al., 2021; Bjelic et al., 2015; Zhao et al., 2020).

Although Liebert isolated a molybdovanadate-containing salt with a Mo/V ratio of 6:2 in 1891, it was only with the 1975 elucidation of the Björnberg crystal structure that the $[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}]^{6-}$ anion was characterised as isostructural with the $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ anion (Björnberg, 1975). In the following years, many new compounds were obtained by investigating the reactions of molibdovanadate anion with different salts and found applications in different fields (Buvailo et al., 2019; Cindrić et al., 2002; Fei et al., 2015; Gao et al., 2019; Wang et al., 2009). Since there are no previous studies in the literature that compounds containing molibdovanadate cluster show antimicrobial activity, this article aims to design novel POMs for biomedical applications and antibacterial activity. Herein, two molybdovanadate cluster modified by $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine namely $[\text{Cu}(\text{phen})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) which were prepared and studied antibacterial properties.

MATERIALS AND METHODS

General Methods

Chemicals purchased from Sigma-Aldrich were used without purification. $\text{K}_5\text{NaMo}_6\text{V}_2\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was synthesised as described in the literature and characterised by FT-IR (Nenner et al., 1985). FT-IR spectra in the 400-4000 cm^{-1} range were recorded on a Perkin Elmer LR 64912 C spectrometer from a KBr-palletised sample. Elemental analysis was carried out on a LECO-932 CHNS elemental analyser for C, H and N. ICP-MS analyses were carried out using an ICP-MS Agilent Technology 7700. ^1H NMR spectra were obtained on an AVANCE III 400 MHz NaNoBay FT-NMR spectrometer operating at 400 MHz (^1H) in DMSO-d_6 . Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Hitachi Exstar TG/DTA 7300 instrument under nitrogen gas flow between 25 and 800°C at a heating rate of 10°/min.

Synthesis of New Compounds

$[\text{Cu}(\text{phen})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

$\text{K}_5\text{NaMo}_6\text{V}_2\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was (277 mg, 0.2 mmol) was dissolved in 10 mL H_2O . $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.102 g, 0.6 mmol) dissolved in 5 mL H_2O (10 mL) and 1,10-phenanthroline (phen) (0.216 g, 1.2 mmol) added to this solution. Afterwards two solutions mixed stirred for 30 min and filtered. The product washed with water and dried at 50 °C. Yield: 440 mg, 93%. FT-IR data (cm^{-1}): 425 (s), 592 (m), 644 (m), 722 (s), 735 (m), 791 (m), 850 (s), 869 (m), 939 (s), 1308 (m), 1344 (m), 1429 (s), 1457 (m), 1493 (m), 1519

(s), 1585 (m), 1606 (s), 1625 (m), 3056 (m), 3401 (w). Anal. Calcd. (%) for $\text{Cu}_3\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{30}$ (2310.34 g/mol): C, 35.48; H, 2.32; N, 6.90; Cu, 7.82; Mo, 23.62; V, 4.18. Found (%): C, 34.94; H, 2.17; N, 6.62; Cu, 6.87; Mo, 23.56; V, 3.84. TGA (loss of $4\text{H}_2\text{O}$): calcd. 2.95%, found 3.1%; (loss of Cu): calcd. 7.82%, found 7.6%; (loss of (1,10-phen)): calcd. 44.35%, found 43.43%. ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 7.82 (s, 18H, CH), 8.02 (s, 18H, CH), 8.51 (s, 18H, CH), 9.13 (s, 18H, CH).

[Cu(bpy) $_2$] $_3$ [Mo $_6$ V $_2$ O $_{26}$] \cdot 4H $_2$ O (**2**)

The synthesis of **2** was similar to that of **1**, except that 1,10-phenanthroline replaced 2,2'-bipyridine (bpy) (0.18 g, 1.2 mmol). Yield: 265 mg, 56%. FT-IR data (cm^{-1}): 417 (m), 592 (m), 658 (m), 728 (m), 773 (m), 798 (m), 926 (m), 1014 (m), 1031 (m), 1107 (m), 1160 (s), 1173 (s), 1250 (m), 1316 (s), 1442 (s), 1473 (m), 1576 (m), 1598 (m), 3070 (m), 3419 (w). Anal. Calcd. (%) for $\text{Cu}_3\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{30}$ (2166.22 g/mol): C, 31.42; H, 2.46; N, 7.33; Cu, 8.31; Mo, 25.10; V, 4.44. Found (%): C, 31.03; H, 2.45; N, 6.67; Cu, 7.71; Mo, 25.60; V, 4.00. TGA (loss of $4\text{H}_2\text{O}$): calcd. 3.14%, found 3.58%; (loss of Cu): calcd. 8.31%, found 8.66%; (loss of (bpy)): calcd. 40.86%, found 41.21%. ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 7.49 (s, 14H, CH), 7.99 (s, 14H, CH), 8.44 (s, 14H, CH), 8.73 (s, 14H, CH).

Antibacterial analysis

Antibacterial analysis of **1** and **2** was performed by disc diffusion method with gram-positive bacteria *S. aureus* ATCC 25923 and gram-negative bacteria *E. coli* ATCC 25922 according to previous literature (Avcı Özbek, 2023).

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Compounds

1 and **2** were synthesized by reaction of $\text{K}_5\text{NaMo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine in an aqueous medium (Figure 1). Observed elemental (C, H, N) and ICP-MS (Mo, V, Cu) data of **1** and **2** agree well with calculated values. Furthermore, experimentally obtained elemental analyses results and other spectroscopic data (FT-IR, ^1H NMR, ICP-MS, and TGA) support **1** and **2** formulated as $[\text{Cu}(\text{phen})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). In this way, the structures of the newly synthesised compounds were found to be similar to those of the compounds already reported (Buvailo et al., 2019; Cindrić et al., 2002; Fei et al., 2015; Gao et al., 2019; Wang et al., 2009).

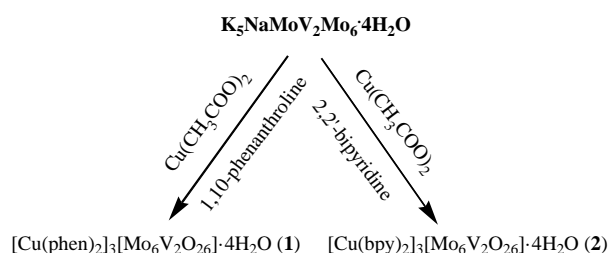


Figure 1. Synthesis of **1-2**

The bands between 1000 and 400 cm^{-1} in the FT-IR spectrum (Figure 2-3) of the octamolybdate cluster can be attributed to the M=O and M-O-M (M = Mo, V) stretching vibrations of POM. The characteristic bands of $\nu(\text{M}=\text{O})$ (M= Mo, V) vibrations are observed at 939 and 926 cm^{-1} for **1** and **2** respectively; the bands of $\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$ are at 850, 791, 722 cm^{-1} for **1**, 798, 773, 728 cm^{-1} for **2**. A series of bands for **1**, 1308, 1344, 1429, 1457, 1493, 1519, 1585, 1606 and 1625 cm^{-1} are assigned to the 1,10-phenanthroline groups. A series of bands for **2**, 1014, 1031, 1107, 1160, 1173, 1250, 1316, 1442, 1473, 1576 and 1598 cm^{-1} are assigned to the 2,2'-bipyridine groups. The broad bands at 3200-3450 cm^{-1} are due to $\nu(\text{O}-\text{H})$ vibrations. This suggests extensive hydrogen bonding interactions. FT-IR results are in

agreement with those from previous studies (Buvailo et al., 2019; Cindrić et al., 2002; Fei et al., 2015; Gao et al., 2019; Wang et al., 2009).

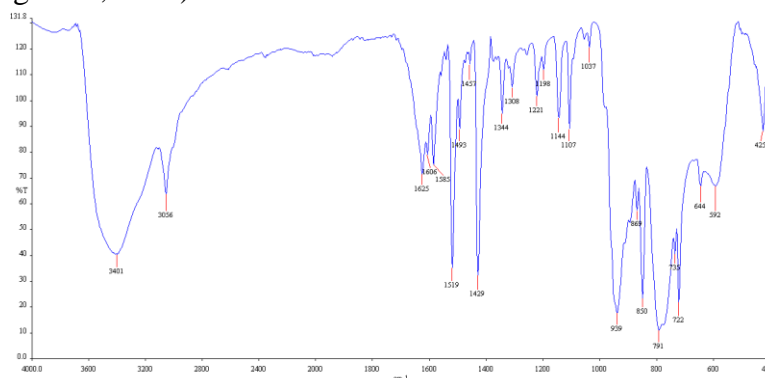


Figure 2. FT-IR spectrum of **1**

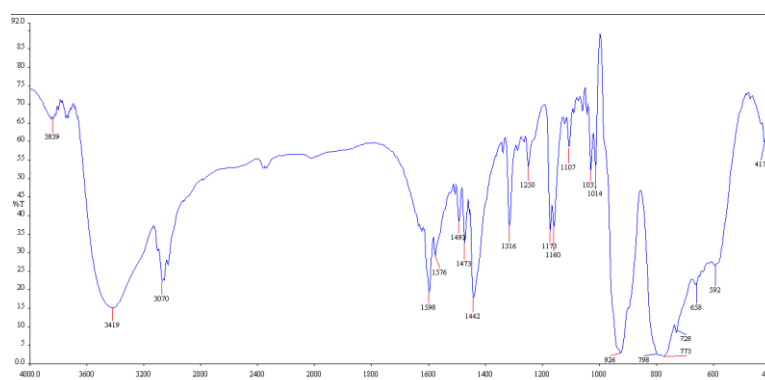


Figure 3. FT-IR spectrum of **2**

The ^1H NMR data of compounds **1** and **2** in dimethyl sulfoxide (DMSO-d_6) are as follows: singlet peaks of compound **1** were revealed at 7.82 ppm (18H, CH), 8.02 (18H, CH), 8.51 (18H, CH), 9.13 (18H, CH) and **2** revealed the singlet CH protons δ 7.49 (14H), 7.99 (14H), 8.44 (14H), 8.73 (14H). The ^1H NMR data support the proposed structure for both **1** and **2** (Figure 4-5).

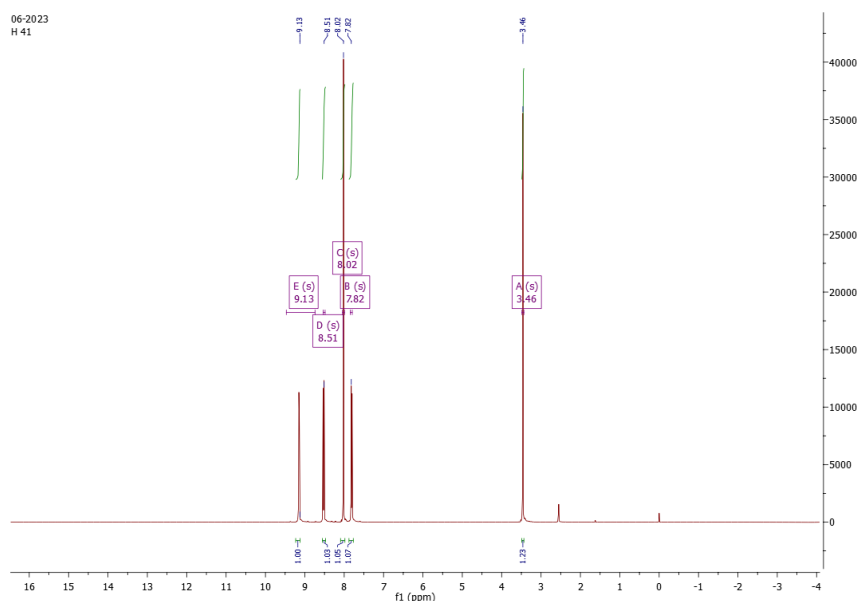


Figure 4. ^1H NMR spectrum of **1**

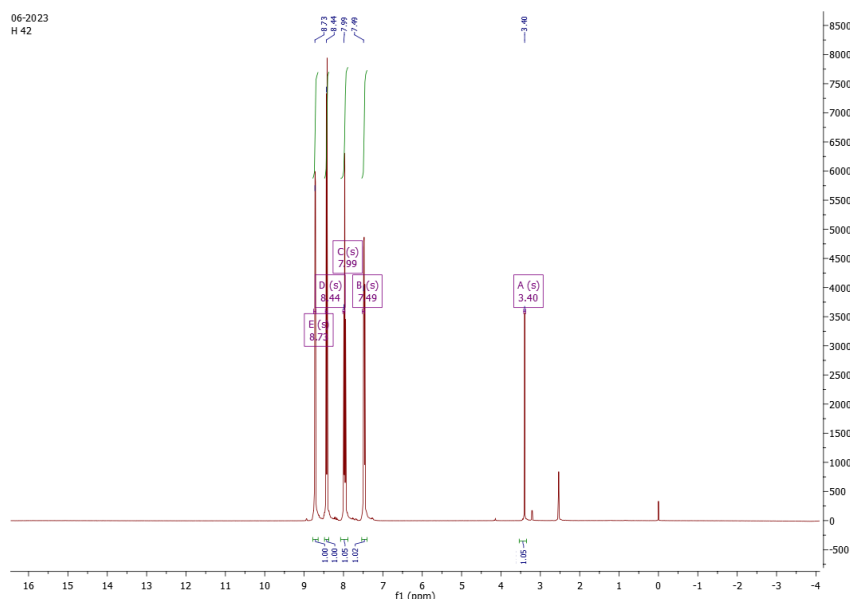


Figure 5. ^1H NMR spectrum of **2**

TGA data from **1** (Figure 6) shows that 3.1% weight loss between 30-68 °C can be assigned to approximately four water molecules in the crystal lattice, while between 70-130 °C, 7.6% can be assigned to removal of three Cu. The 43.43% weight loss between 131-781 °C is assigned to the removal of six 1,10-phen molecules. The TGA curves of **2** (Figure 6) exhibits the three weight-loss steps between 25 °C and 800 °C too. The 3.58% weight loss of **2** is due to the loss of lattice water in the temperature range of 31°C-64°C. The 8.66% weight loss between 65-194 °C can be assigned to three Cu. The 41.21% weight loss between 195-781 °C is assigned to the removal of six 1,10-phen molecules. The cluster is stable up to 800 °C.

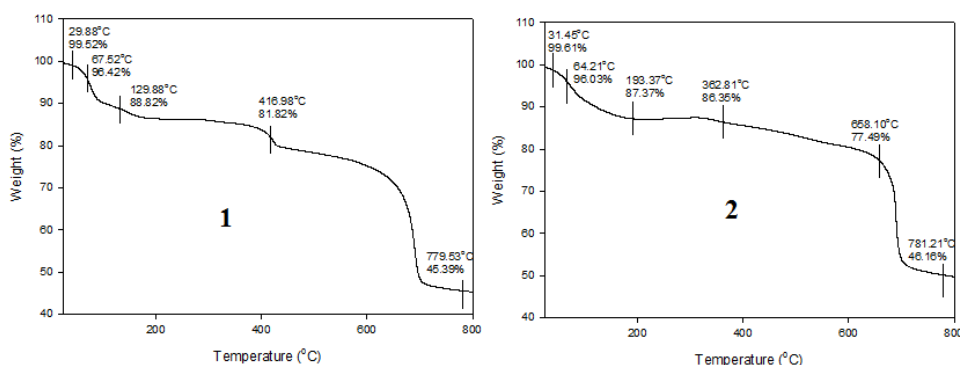


Figure 6. TGA curves of **1** and **2**

Antibacterial Properties

The antibacterial activity of **1** and **2** were studied against *S. aureus* ATCC 25923 (gram positive bacteria) and *E. coli* ATCC 25922 (gram negative bacteria). Table 1 and Figure 7-8 show the results of the antibacterial activities. Compounds **1** and **2** exhibit inhibitory activity against both microorganisms. Compounds **1** and **2** demonstrated strong antibacterial activity against *S. aureus* and *E. Coli*, with inhibition zones of 35 mm and 23 mm, respectively, comparable to the standard drugs Erythromycin. Although these compounds showed antibacterial activity compared to Erythromycin standard, further modification of their structures may help to increase their bioactivities. The results obtained are in agreement with those reported on POM derivatives and their antimicrobial activities. In addition, studies in the literature show that compounds containing 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine groups have high

antimicrobial activity against both gram positive and gram negative bacteria (Abebe et al., 2020; Olar et al., 2021; Tirsoaga et al., 2023).

Table 1. Antibacterial activity of **1,2**, antibiotic, and control group

Microorganisms (Inhibition zone, mm)	Compounds ^a		Antibiotic	Control
	1	2	Erythromycin	DMSO
<i>S. aureus</i>	34	30.5	35	CZ
<i>E. coli</i>	19.5	14	23	CZ

^a Diameter of the inhibition zone in millimetres, CZ: Contact zone.

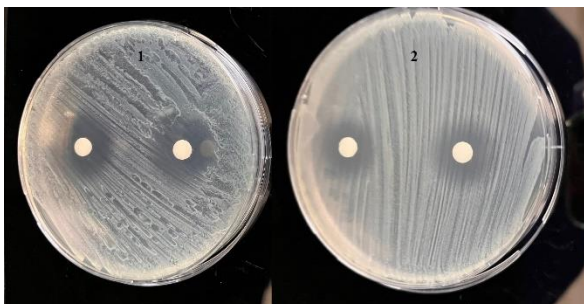


Figure 7. Antibacterial activity of **1** and **2** against *E. coli* ATCC 25922

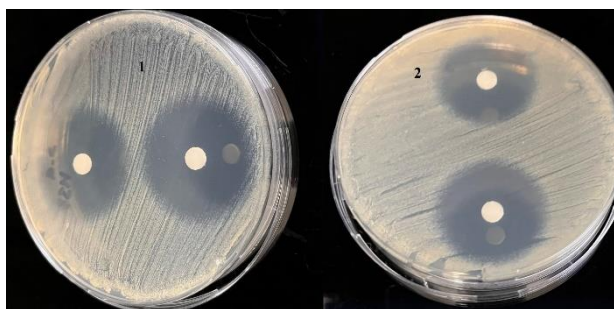


Figure 8. Antibacterial activity of **1** and **2** against *S. aureus* ATCC 25923

CONCLUSION

To conclude, $[\text{Cu}(\text{phen})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_3[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) were synthesized and characterized. **1** and **2** were studied as antibacterials against *S. aureus* and *E. coli* respectively. This is the first study in which POM compounds containing $[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}]^{6-}$ anion showed antibacterial properties.

REFERENCES

- Abebe, A., Bayeh, Y., Belay, M., Gebretsadik, T., Thomas, M., Linert, W. (2020). Mono and binuclear cobalt(II) mixed ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and adenine using 1,3-diaminopropane as a spacer: synthesis, characterization, and antibacterial activity investigations. *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, 6, 13.
- Avci Özbek, H., Kopar, E., Demirhan, F. (2021). Synthesis, structure, and antimicrobial properties of mixed-metal organometallic polyoxometalates. $[\text{Cp}^*_2\text{M}_5\text{VO}_{17}]^-$ (M=Mo, W). *Journal of Coordination Chemistry*, 74, 1794-1809.
- Avci Özbek, H. (2023). V-substituted lindqvist-type polyoxometalates: preparation, structural characterization and antibacterial activity. *Chemical Papers*, 77, 5663-5669.
- Bijelic, A., Aureliano, M. and Rompel, A. (2015). The antibacterial activity of polyoxometalates: structures, antibiotic effects and future perspectives. *Chemical Communications*, 54, 1153-1169.
- Bijelic, A., Rompel, A. (2015). The use of polyoxometalates in protein crystallography – An attempt to widen a well-known bottleneck. *Coordination Chemistry Reviews*. 299, 22-38.
- Bildirici, I., Cetin, A., Menges, N., Alan Y. (2023). Synthesis and SAR studies of pyrazole-3-carboxamides and -3-carbonyl thiourea derivatives including chiral moiety: Novel candidates as antibacterial agents. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 83 (7-8), 795-807.
- Björnberg, A., (1975). Multicomponent polyanions. 26. The crystal structure of $\text{Na}_6\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{O})_{16}$, a compound containing sodium-coordinated hexamolybdodi vanadate anions. *Acta Crystallographica*, B35, 1995-1999.

- Buvailo, H.I., Makhankova, V.G., Kokozay, V.N., Omelchenko, I. V., Shishkina, S. V., Jezierska, J., Pavliuk M.V., Shylin, S.I. (2019). Copper-containing hybrid compounds based on extremely rare $[V_2Mo_6O_{26}]^{6-}$ POM as water oxidation catalysts. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6, 1813–1823.
- Cetin, A., & Korkmaz, A. (2018). Synthesis, optical and morphological properties of novel pyrazole-based oligoamide film. *Optical Materials*, 85, 79–85.
- Cetin, A., Korkmaz, A., Erdoğan, E., & Kösemen, A. (2019). A study on synthesis, optical properties and surface morphological of novel conjugated oligo-pyrazole films. *Materials Chemistry and Physics*, 222, 37–44.
- Cindrić, M., Strukan, N., Vrdoljak, V., Devčić, M., Kamenar, B. (2002). Synthesis of Molybdovanadates Coordinated by Oxalato Ligands. The Crystal Structure of $K_6[Mo_6V_2O_{24}(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$. *Journal of Coordination Chemistry*, 55 (6), 705–710.
- Fei, F., An, H., Meng, C., Wang, L., Wang, H. (2015). Lanthanide-supported molybdenum–vanadium oxide clusters: syntheses, structures and catalytic properties. *RSC Advances*, 5, 18796–18805.
- Han, P.P., Li, J., Xing, C.L., Zhao, M., Han, Q.X., Li, M.X., 2019. Octamolybdate-based hybrids for direct conversion of aldehydes and ketones to oximes. *Inorganic Chemistry Communications*, 110, 107592.
- Hegde, A., Kabra S., Basawa, R.M., Khile, D. A., Abbu, R.U.F., Thomas, N.A., Manickam, N.B., Raval, R. (2023). Bacterial diseases in marine fish species: current trends and future prospects in disease management. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 39, 317.
- Gao, Q., Qi, B., Wu, T., Xu, L. (2019). A novel organic-inorganic hybrid built upon molybdovanadate cluster of $[V_2Mo_6O_{26}]^{6-}$ and $\{Gd(DMF)3(H_2O)\}$ units with electrochemical sensing of nitrite. *Inorganic Chemistry Communications*. 107, 107481.
- Gong, Z., Guo, C., Wang, J., Chen, S., Hu, G. (2023). Establishment and identification of a skin cell line from Chinese tongue sole (*Cynoglossus semilaevis*) and analysis of the changes in its transcriptome upon LPS stimulation. *Fish and Shellfish Immunology*. 142, 109119.
- Korkmaz, A. Cetin, A., Kaya, E., Erdoğan, E. (2018). Novel polySchiff base containing naphthyl: synthesis, characterization, optical properties and surface morphology. *Journal of Polymer Research*. 25, 178.
- Lentink, S., Marcano, D. E. S., Moussawi, M. A., Parac-Vogt, T. N. (2023). Exploiting Interactions between Polyoxometalates and Proteins for Applications in (Bio)chemistry and Medicine. *Angewandte Chemie-International Edition*. e202303817.
- Luo, Z., Kögerler, P., Cao, R., Hakim, I., Hill, C.L. (2008). Synthesis, structure and magnetism of a new dimeric silicotungstate: $K_9N_2Cu_{0.5}[\gamma-Cu_2(H_2O)SiW_8O_{31}]_2 \cdot 38H_2O$. *Dalton Transactions*. 143 (1), 54–58.
- Manikandan, D.B., Arumugam, M., Abdul, U., Sridhar, A., Kari, Z.A., Téllez-Isaías, G., Ramasamy, T. (2023). Green synthesized AgNPs, CuONPs, and Ag-CuO NCs to effective antibiofilm activities and their potential application in aquaculture. *Applied Organometallic Chemistry*. e7293.
- Mousavi, S.M., Hashemi, S.A., Mazraedoost, S., Chiang, W.H., Yousefi, K., Arjmand, O., Ghahramani, Y., Gholami, A., Omidifar, N., Rumjit, N.P., Salari, M., Sadrmousavi-Dizaj, A. (2022). Anticancer, antimicrobial and biomedical features of polyoxometalate as advanced materials: A review study. *Inorganic Chemistry Communications*. 146, 110074.
- Nenner, A.N. (1985). Multicomponent Polyanions. 38. Structure of $K_5NaMo_6V_2O_{26} \cdot 4H_2O$, a Compound Containing a New Configuration of the Hexamolybdovanadate Anion. *Acta Crystallographica*, C41, 1703–1707.
- Olar, R., Badea, M., Bacalum, M., Raileanu, M., Ruta, L.L., Farcasanu, I.C., Rostas, A.M., Vlaicu, I.D., Popa, M., Chifiriuc, M.C. (2021). Antiproliferative and antibacterial properties of biocompatible copper(II) complexes bearing chelating N,N-heterocycle ligands and potential mechanisms of action. *Biometals*. 34, 1155–1172.
- Song, F., Wang, T. (2022). Application of Polyoxometalates in Chemiresistive Gas Sensors: A Review. *ACS Sensors*, 7, 12, 3634–3643.
- Tirsoaga, A., Cojocar, V., Badea, M., Badea, I.A., Rostas, A.M., Stoica, R., Bacalum, M., Chifiriuc, M.C., Olar, R. (2023). Copper (II) Species with Improved Anti-Melanoma and Antibacterial Activity by Inclusion in β -Cyclodextrin. *International Journal of Molecular Sciences*. 24, 2688.
- Wang, J., Wang, J., MA, P., Niu J. (2009). Hydrothermal synthesis and crystal structure of a 1-D compound constructed from molybdovanadate clusters $[V_2Mo_6O_{26}]^{6-}$ and copper complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 62 (16), 2641–2647.
- Wang, S., Sun, W., Hu, Q., Yan, H., Zeng, Y. (2017). Synthesis and evaluation of pyridinium polyoxometalates as anti-HIV-1 agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 27(11), 2357–2359.
- Xing, C., Ma, M., Chang, J., Ji, Z., Wang, P., Sun, L., Li, S., Li, M. (2023). Polyoxometalate anchored zinc oxide nanocomposite as a highly effective photocatalyst and bactericide for wastewater decontamination. *Chemical Engineering Journal*, 464, 142632.
- Yang, Y., Ma, S., Li, T., He, J., Liu, S., Liu, H., Zhang, J., Zhou, X., Liu, L., Yang, S. (2023). Discovery of novel ursolic acid derivatives as effective antimicrobial agents through a ROS-mediated apoptosis mechanism. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*.
- Zhao, M., Fang, Y., Ma, L., Zhu, X., Jiang, L., Li, M., Han, Q. (2020). Synthesis, characterization and in vitro antibacterial mechanism study of two Keggin-type polyoxometalates. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 210, 111131.

Atf İçin: Kacar, İ. (2024). Bir Mekanik Jiroskopun Tasarımı, Modellenmesi ve Serbest Titreşim Analizi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 363-376.

To Cite: Kacar, İ. (2024). Design, Modeling and Free Vibration Analysis of a Mechanical Gyroscope. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 363-376.

Bir Mekanik Jiroskopun Tasarımı, Modellenmesi ve Serbest Titreşim Analizi

İlyas KACAR¹

Öne Çıkanlar:

- Jiroskopik tork
- Modal analiz
- Rijit dinamik analiz

Anahtar Kelimeler:

- Campbell
- Coriolis
- Jiroskop
- Modal analiz
- Yalpalama

ÖZET:

Jiroskoplar yön tayini için kullanılan cihazlar olmakla birlikte mekanik jiroskoplar; jiroskopik tork elde ederek yönlendirme ve dengeleme amaçlı kullanılmaktadır. Dönen cisimlere, dönme eksenleri haricindeki eksenlerden birine verilen yalpalama hızı sayesinde bir tork oluşmaktadır. Bu çalışmada oluşturulan tek volanlı bir mekanik jiroskop tasarımına, dinamik analiz uygulanması ile jiroskopik torkun hesaplanması sağlanmıştır. Bu analiz kapsamında yapılan modal analiz ile serbest titreşim frekansları belirlenmiştir. Volan dikey yerleştirilmiş olup ağırlık torku sayesinde çalışan, bir volanlı mekanik jiroskopun hareketine ilişkin dinamik cevaplar, klasik (Newtonian) mekaniği esaslı incelenmiştir. Volan 0-250 rad/s aralığında döndürüldüğünde herhangi bir doğal frekans oluşmamıştır. Jiroskop 0.468 Nm değerindeki tork ve 0.922 rad/s değerindeki yalpalama hızı ile dengelenmiştir. Jiroskopun zemine bağlandığı yatağa burulma sönümü verildiğinde nütasyon salınımları ortadan kalkmıştır. Sönümlü halde serbest titreşim frekansları değişmiştir.

Design, Modeling and Free Vibration Analysis of A Mechanical Gyroscope

Highlights:

- Gyroscopic torque
- Modal analysis
- Rigid dynamic analysis

Keywords:

- Campbell
- Coriolis
- Gyroscope
- Modal analysis
- Precession

ABSTRACT:

Gyroscopes are devices used for orientation determination however mechanical gyroscopes are used for orientating and balancing via gyroscopic torque. This torque is generated by the precession speed given to the rotating objects from one of the axes other than the rotation axes. In this study, the gyroscopic torque was calculated using dynamic analysis onto a single flywheel mechanical gyroscope design created. Free vibration frequencies were determined by modal analysis. Dynamic responses for the movement of the gyroscope with a flywheel, which is mounted vertically and balances the weight torque, are investigated on the basis of classical (Newtonian) mechanics. When the flywheel rotates in the range of 0-250 rad/s, it does not correspond to any natural frequency. Torque of 0.468 Nm is offset by a precession velocity of 0.922 rad/s. Nutation oscillations disappears when torsional damping is given to the joint where the gyroscope is attached to the ground. The free vibration frequencies change in the damped state.

¹İlyas KACAR ([Orcid ID: 0000-0002-5887-8807](https://orcid.org/0000-0002-5887-8807)), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İlyas Kacar, e-mail: ikacar@gmail.com

GİRİŞ

Jiroskopların mekanik, optik ve elektromekanik türleri mevcuttur. Temel kullanım alanları, yön tayini olsa da, mekanik jiroskoplar, jiroskopik tork üretimi için de kullanılabilirler. Tork üretmek amacıyla üretilen volanın şasi, tahrik motoru ve iç-dış çerçeve olmak üzere montajlı hâline kontrol moment jiroskobu (KMJ) denmektedir. Bu tür jiroskoplarda jiroskopik tork; kendi eksen etrafında dönen bir volana, dönme eksen haricindeki eksenlerden herhangi birinin doğrultusunda verilen yalpalama hızı (presesyon, devinim) ve momentumun korunumu esasıyla oluşturulmaktadır. Açıl momentumun olduğu bir sistemde, jiroskopik torkun oluşabilmesinin şartı, açıl momentumun değişiyor olmasıdır. Değişen momentum ise üretilen tork tarafından dengelenmektedir. Üretilen tork ya ağırlık torkunu yada başka bir dış torku dengelemektedir. Klasik (Newtonian) veya görelî yöntemler ile incelenebilmektedir. Ayrıca gezegenlerin kendi eksenleri ve yıldız etrafında dönüşü esnasında oluşan jiroskopik durumu inceleyen başka yöntemler de mevcuttur (Anonimouse, 2023b). Bu çalışmada, ağırlık torkuna dayanan, yalpalama esaslı bir mekanik jiroskop tasarımına odaklanılmıştır.

Mekanik jiroskoplar torku verimli bir şekilde üretebilmeleri hâlinde çevik uzay araçları, gemiler ve robotik sistemler dâhil birçok uygulama için idealdirler (Bayram, 2020; Yılmaz ve Kilci, 2021). Volan, şasi, tahrik motoru ve dış gövde olmak üzere dört temel bölümden oluşmaktadır. Tek rotorlu ve tek volanlı, tek rotorlu ve çift volanlı çeşitleri mevcuttur. Volan hızları sabit olabileceği gibi değişken de olabilmektedir (Liu ve ark., 2021). Volan yerine küreden oluşan küresel jiroskoplar da günümüzde aktif olarak araştırılmaktadır. Her birisinin kendisine has avantajları mevcuttur. Ancak üstesinden gelinmesi gereken dezavantajlara da sahip olabilmektedirler. Örneğin; küresel jiroskop dışındakiler, tekilik olarak adlandırılan bir soruna yani jiroskopun belirli bir yönde tork üretmediği durumlara sahiptir (Hu ve ark., 2017; Kojima ve ark., 2021; Lee ve Jung, 2018). Stator ve rotor arasındaki dar boşluk ise bir başka problem olup çözüm için manyetik yataklar kullanılabilir (Dagnaes-Hansen ve Santos, 2018, 2019; Ye ve ark., 2021). Bu durumda titreşim önemli tasarım kriteri olup modal analiz yapılmalıdır (Y. Zhang ve ark., 2022). Rezonans oluşmaması için doğal frekanslar genellikle anma dönüş hızından uzakta olacak şekilde tasarım yapılmaktadır. Zira rezonans meydana gelirse, manyetik yatakların kontrolü zorlaşmaktadır. KMJ kullanan bir uzay aracının dinamik analizi yapılarak titreşimlerin, faydalı yüklerin performansı üzerindeki olumsuz etkisi incelenmiştir (Sun ve ark., 2023).

Çırpınma da yapısal hasarlara yol açabilecek önemli başka bir problemdir. Köprü destekleme elemanlarından biri olan uzun açıklık kablolarının, rüzgâra hassasiyetleri neticesinde oluşan çırpınmaya karşı dayanımı artırmak için aktif bir dengeleyici olarak mekanik jiroskopun kullanıldığı görülmüştür (Giaccu ve Caracoglia, 2021). Otonom çok rotorlu küçük insansız hava sistemlerini yönlendirme, seyr-ü sefer ve kontrol sistemlerinde kullanılmıştır. İtki kullanmadan manevra yapabilmek için büyük uzay araçlarında kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2020). Yön sensörleri devre dışı kalan uzay aracının durum kontrolü için önemlidir (P.-F. Zhang ve ark., 2020). Jiroskoplardaki olası arıza tespiti için sinir ağı (Montoya-Cháirez ve ark., 2019; Moreno-Valenzuela ve ark., 2020) ve genetik algoritma gibi yöntemler kullanılmaktadır (Muthusamy ve Kumar, 2021). Mekanik jiroskopların sismik yer hareketi ivmesine maruz kalan kule ve yüksek binaların kolonlarındaki titreşimlerin sönümlenmesinde kullanıldığı görülmüştür (Ünker ve Çuvalcı, 2015a, 2015b). Ancak özellikle de otonom cihazlarda volanın sürekli dönmesi nedeniyle, uzun süreli kullanımlarda yüksek enerji sarfiyatı oluşmaktadır (Zheng ve ark., 2017). En az enerji sarfiyatı ile en yüksek tork elde edebilmek için, mekanik sistemin uygun boyutlarda seçilmesi gerekmektedir.

Bu soruna çözüm olarak uygulanan yöntemlerden biri de minimum güç tüketimi için optimum tasarım yapmaktır. Minimum sistem gücü ve maksimum volan momentumu kısıtları kullanılarak yapılan bir optimizasyon sonucunda istenen torku üretilen bir jiroskop tasarlanmıştır (Liu ve ark., 2019). Optimizasyon esnasında, bir tasarımcının en sık kullandığı araçlarından biri de simülasyonlar olup (Osman ve ark., 1982), incelenen olayın belli şartlar altında çoklu fizik sonuçlarını görebilmede güvenilir sonuçlar elde edilebilmiştir (Kownacki, 2011).

Açık literatürde, simülasyon kullanarak KMJ dinamiklerinin elde edildiği bazı çalışmalar olmakla birlikte, yazarların bildiği kadarıyla, bir KMJ tasarımında, dinamik davranışın simülasyon ile elde edilmesi ve optimizasyon yöntemi kullanılması konusunda herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmada, ağırlık torku sayesinde çalışan, tek volanlı mekanik bir jiroskopun hareketine ilişkin dinamik davranış, titreşim ve rijit cisim simülasyonu ile elde edilmiştir. Yapının serbest titreşim frekansları, sönümün ve volan devrinin, bu frekanslar üzerindeki etkileri tespit edilmiştir. İkinci bölümde mekanik jiroskoptan tork elde edilmesi ve serbest titreşim teorileri verilmiştir. Üçüncü bölümde KMJ'nu oluşturan kavramsal tasarım, malzeme ve geometrik özellikler verilmiştir. Dördüncü bölümde rijit cisim dinamik simülasyonu, beşinci bölümde modal analiz izah edilmiş olup altıncı bölüm ise bulgular ve tartışmayı içermektedir. Yedinci ve son bölümde bu çalışmadan elde edilen temel çıkarımlar ve çalışmanın gelecek potansiyeli verilmiştir.

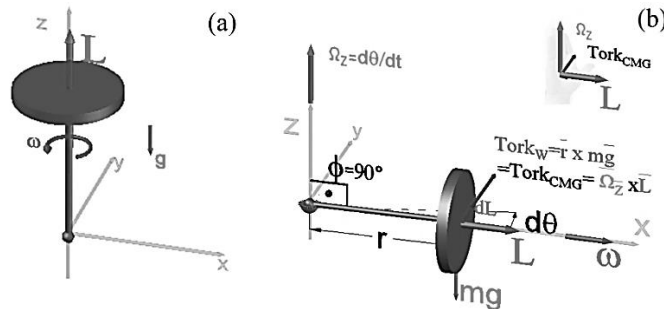
MATERYAL VE METOT

Jiroskopik Tork

Şekil 1-a'da jiroskopik torku, üzerine gelen başka bir tork sayesinde üreten bir KMJ'un serbest cisim diyagramı gösterilmiş olup klasik mekaniğe dayanan, cisme sabitlenmiş bir eksen takımına göre açılal momentumdaki değişimin genel denklemi, Denklem (1)'de verilmiştir.

$$\sum \vec{M} = \frac{d(\vec{L})_{xyz}}{dt} + \vec{\Omega} \times \vec{L} \quad (1)$$

Burada $\sum \vec{M}$ ifadesi net tork olup, yönü ise bağıntıya göre $d\vec{L}$ yönünde (veya $\vec{\Omega} \times \vec{L}$ yönünde) olmalıdır. $\vec{\Omega}$, yalpalama olarak adlandırılan bir açılal hızdır. Bu bağıntı sistemin momentumunun değişmesi hâlinde bir tork oluşturacağı anlamına geldiği gibi, dışarıdan herhangi bir tork uygulandığında da ($|Tork|_{uygulan}$), bu torkun, sistemin açılal momentumu değiştiren tork hükmünde olması gerektiği anlamına da gelmektedir. Yani, $\sum \vec{M} = \overline{Tork}_{uygulan}$ olmalıdır. $d\vec{L}$ biliniyorken, torkun yönünün, $d\vec{L}$ yönünde oluşması gerektiği gibi, tork biliniyorken de, momentum değişimi $d\vec{L}$ ise tork ile aynı yönde oluşmalıdır. Yani açılal momentumu sabit olan bir jiroskopa, dışarıdan tork uygulandığında, jiroskopun momentumu, uygulanan dış tork kadarlık değişime uğrayacaktır.



Şekil 1. (a) Kendi ana eksenini etrafında dönen bir adet volana sahip bir mekanik jiroskop, (b) $\phi = 90^\circ$ iken KMJ'unun serbest cisim diyagramı ve sağ el kuralına göre jiroskopik torkun yönü

\emptyset nütasyon olarak adlandırılmaktadır. $\vec{\Omega}$ sabit, $\vec{\omega}$ sabit ve \emptyset 'nin sabit olduğu özel durum; “kararlı durum (sabit) presesyonu” olarak da adlandırılmaktadır. Bu durumda, Denklem (1)'de verilen ilk terim, $\frac{d(\vec{L})_{xyz}}{dt} = 0$ olacak ve açısal momentumdaki değişim denklemi, Denklem (2)'deki gibi ifade edilebilecektir.

$$\sum M = \vec{\Omega} \times \vec{L} \quad (2)$$

Yönü ise Şekil 1-b'de gösterildiği gibi \vec{L} ve $\vec{\Omega}$ vektörleri dikkate alınarak, sağ el kuralı ile bulunmaktadır. Tek eksenli bir jiroskop için genel denklemin açık hali Denklem (3)'te verilmiştir (Kacar ve ark., 2021).

$$\begin{aligned} \sum |M|_y &= \Omega \sin \emptyset [I(\Omega \cos \emptyset + \omega) - I_0 \Omega \cos \emptyset] \\ \sum |M|_x &= 0 \\ \sum |M|_z &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

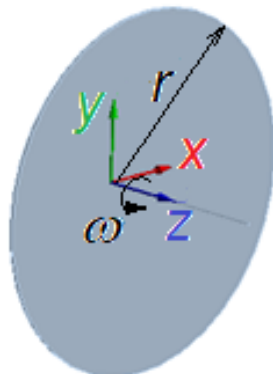
$\sum |M|_y$ ile hesaplanacak jiroskop momenti, rotorun ağırlığından kaynaklanan $|Torque|_{uygulanan}$ momentine eşit olmalıdır. Zira yapıya etkiyen başka moment yoktur. Bu şekle göre, moment hesabında kullanılacak dik mesafe $|\vec{r}| = r * \sin \emptyset$ olmaktadır. Ağırlık momentinin yönü; \vec{r} konum vektörü ve \vec{g} yerçekimi vektörlerinin yönleri dikkate alınarak sağ el kuralına göre bulunmaktadır. Denklem (3), eşitleme neticesinde Denklem (4)'e indirgenebilecektir.

$$\begin{aligned} \sum |M|_y &= \Omega \sin \emptyset [I(\Omega \cos \emptyset + \omega) - I_x \Omega \cos \emptyset] \\ r * \sin \emptyset * m * g &= \Omega \sin \emptyset [I(\Omega \cos \emptyset + \omega) - I_x \Omega \cos \emptyset] \\ r * m * g &= I \Omega^2 \cos \emptyset + I \Omega \omega - I_x \Omega^2 \cos \emptyset \\ r * m * g &= I \Omega \omega + (I - I_x) \Omega^2 \cos \emptyset \end{aligned} \quad (4)$$

Şekil 1-b'de \emptyset açısının 90° olduğu özel bir durumu inceleyelim. Burada yalpalama rotor eksenine normal olan bir eksen etrafındadır. Tek eksenli ve kararlı presesyon hali geçerli olsun. Bu durumda $\sin 90^\circ = 1$ olacağı için, $|L = r| * \sin \emptyset \rightarrow |L|$ dir. İlave olarak, $\cos 90^\circ = 0$ olacağından dolayı Denklem (4)'teki $(I - I_0) |\Omega|^2 \cos \emptyset = 0$ olacaktır. Bu durumda jiroskopik tork, Denklem (5)'e indirgenecektir.

$$r * m * g = I \Omega \omega \quad (5)$$

Denklemlerdeki I , volanın kütleli atalet momenti olup volan şekilli bir cisim için, farklı eksenlere göre kütleli atalet momenti hesaplama formülleri Şekil 2'de verilmiştir. Burada m, r terimleri, sırası ile volanın kütlesi ve volan yarıçapıdır. I_z rotorun dönme eksenini etrafındaki kütleli atalet momenti olup, kullanım kolaylığı olması için I ile de gösterilmektedir. T ise kinetik enerjidir.



$$\begin{aligned} I_z &= I = \frac{1}{2} * m * r^2 \\ I_x &= I_y = \frac{1}{4} * m * r^2 \\ T_{gyroscope} &= \frac{1}{2} I \omega^2 \end{aligned}$$

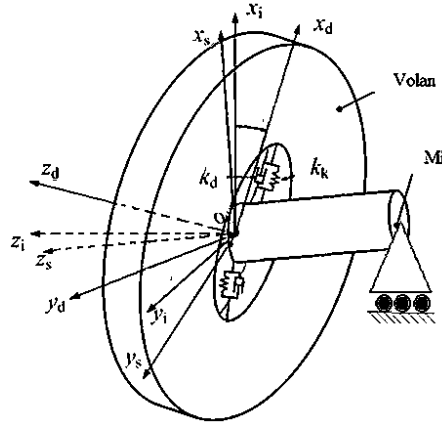
Şekil 2. Volan şekilli cisimlerde kütleli atalet momentleri ve kinetik enerji formülü

Serbest titreşim frekansı

Dönme hareketi yapan çok serbestlik dereceli bir yapı için hareketin genel dinamik denklemi Denklem (6)'da verilmiştir.

$$[j]\{\ddot{\theta}\} + [d]\{\dot{\theta}\} + [k]\{\theta\} = \{F(t)\} \quad (6)$$

Burada $[j]$ atalet matrisi, $[d]$ sönüm matrisi, $[k]$ rijitlik matrisi, $\{\theta\}$ dönme vektörü, $\{\dot{\theta}\}$ açısal hız vektörü, $\{\ddot{\theta}\}$ açısal ivme vektörü, $F(t)$ ise dış yüküdür.



Şekil 3. Bir KMJ'unun mekanik modeli

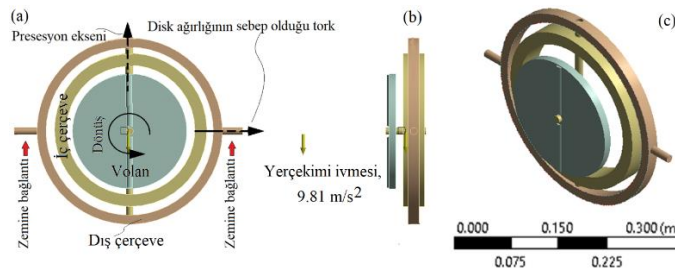
Tasarım için Şekil 3'te gösterilen volan mekanik model esas alınmıştır. Bu durumda sistemin modal frekansları Denklem (7) ile hesaplanmaktadır (Zhang ve ark., 2022).

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{k_k}{J_{1d}} + \frac{k_k}{J_{2d}}} \quad (7)$$

Burada k_k ; mil volan bağlantısının yay katsayısı, J_{1d} ; milin x_d doğrultusundaki kütlelesel atalet momentini, J_{2d} ise volanın x_d doğrultusundaki kütlelesel atalet momentidir.

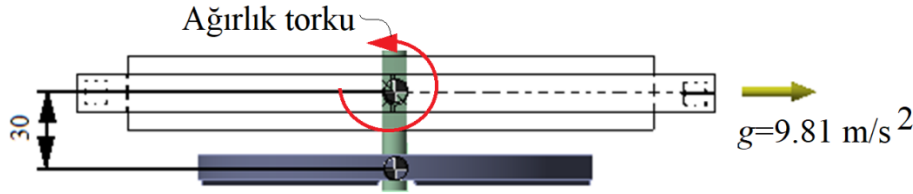
Kavramsal tasarım

Şekil 4'te bu çalışmada kullanılan ağırlık dengeleme esaslı çalışan bir mekanik jiroskop tasarımı gösterilmiştir. Bir adet disk şeklinli volan mevcuttur. Volanın hem kendi eksenini etrafında hem de diğer iki eksen etrafında dönme hareketi yapabilmesi için Şekil 4'te verildiği gibi iç içe iki çerçeveli bir tasarım oluşturulmuştur. KMJ'unun zeminle bağlantısı, volanın iç çerçeveye, iç çerçevenin dış çerçeveye bağlanma şekli döner bağlantı türündedir. Döner bağlantılar, sadece bağlantı eksenini etrafındaki dönmenin serbest ancak diğer beş (üç öteleme + diğer iki eksen etrafındaki dönme) serbestlik derecesinin kısıtlı olduğu bir bağlantı türüdür. Fiziksel olarak rulmanlı yataklara karşılık gelmektedir. Volan, mil etrafında dönmektedir. Mil ise iç çerçeveye sabitlenmiştir. 9.81 m/s^2 değerindeki standart yerçekimi ivmesi, şekilde gösterilen doğrultuda ve yönde uygulanmıştır. Üç eksen etrafında da serbest dönme elde edilecek biçimde ve ağırlık torku olacak biçimde merkezden kaçık olarak tasarlanmıştır. Başlangıçta \emptyset nütasyon açısı 90° 'dir.



Şekil 4. Çalışmada kullanılan mekanik jiroskopun, (a) kavramsal tasarımı, (b) yan, (c) perspektif görünümü

Ağırlık torkuna bağlı yalpalama esaslı tasarım oluşturulacağı için Şekil 5'te gösterildiği gibi başlangıçta volan ağırlık merkezinin, dönme merkezine olan uzaklığı 0.03 m olarak yerleşim sağlanmıştır. Bütün parçaların malzemesi yapı çeliği olup özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. KMJ'una ait geometrik özellikler ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 5. Volan ağırlık merkezinin KMJ merkezine olan mesafesi

Tablo 1. Malzeme özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk (kg/m ³)	7850
Çekmedeki akma gerilmesi (MPa)	250
Basmadaki akma gerilmesi(MPa)	250
Çekmedeki maksimum gerilme (MPa)	460
Basmadaki maksimum gerilme (MPa)	460

Tablo 2. KMJ'una ait geometrik özellikler

Özellik	Değer
Dış çerçeve	
Hacim (m ³)	1.4778*10 ⁻⁴
Asal atalet momenti, I_{p1} , (kg·m ²)	8.4503*10 ⁻³
Asal atalet momenti, I_{p2} , (kg·m ²)	9.4675*10 ⁻³
Asal atalet momenti, I_{p3} , (kg·m ²)	1.7875*10 ⁻²
Kütle (kg)	1.1601
İç çerçeve	
Hacim (m ³)	3.2782*10 ⁻⁴
Asal atalet momenti, I_{p1} , (kg·m ²)	1.2469*10 ⁻²
Asal atalet momenti, I_{p2} , (kg·m ²)	1.1848*10 ⁻²
Asal atalet momenti, I_{p3} , (kg·m ²)	2.3927*10 ⁻²
Kütle (kg)	2.5734
Volan	
Hacim (m ³)	2.0244*10 ⁻⁴
Disk kalınlığı (mm)	10
Asal atalet momenti, I_{p1} , (kg·m ²)	2.5669*10 ⁻³
Asal atalet momenti, I_{p2} , (kg·m ²)	2.5279*10 ⁻³
Asal atalet momenti, I_{p3} , (kg·m ²)	5.0673*10 ⁻³
Disk yarıçapı (mm)	800
Mil çapı (mm)	10
Kütle (kg)	1.5892
Kendi eksenini etrafındaki dönme hızı, ω (rad/s)	100

Rijit dinamik simülasyonu

Simülasyonlar, Ansys® yazılımının rijit dinamik analiz modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Ansys®, 2023). Rijit dinamik analiz bir eksplisit çözücü türüdür. Bu nedenle katı modellerin dinamik simülasyonlarını kapalı yapısal çözücünden çok daha hızlı çözmeye yeteneğine sahiptir. Rijit cisimler, direngenliklerinin sonsuz olduğunun varsayılan cisimlerdir. Bunun bir sonucu olarak, ANSYS Rigid Dynamics tarafından hiçbir deformasyon veya gerilme tahmini sağlanamaz. Bu çözücünün çıktıları, modelin yataklarındaki yük, hız ve ivmelerdir. Esnek cisimler üç boyutlu katı,

kabuk veya kiriş elemanlarından herhangi biri ile modellenenlerken rijit cisimler ise MPC184 rijit bağlantı, rijit kiriş elemanları veya temas özellikleri kullanılarak modellenmektedir. Esnek ve/veya rijit parçalar MPC184 bağlantı elemanları kullanılarak bağlanmaktadır.

Şekil 6'da verildiği üzere analiz, iki adımda ve toplam 1 saniye süreyi kapsayacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İterasyonlarda, minimum zaman adımı $1e-7s$ ve maksimum zaman adımı $5e-2$ s olarak sınırlandırılmıştır. Her bir simülasyon, 3.40 GHz quad core CPU, 8 GB RAM özellikli bir bilgisayar ile 0.446 s sürmüştür.

Step Controls		A		B	
Number Of Steps	2	1	Rigid Dynamics	1	Modal
Current Step Number	2	2	Engineering Data ✓	2	Engineering Data ✓
Step End Time	1. s	3	Geometry ✓	3	Geometry ✓
Auto Time Stepping	On	4	Model ✓	4	Model ✓
Carry Over Time Step	Off	5	Setup ✓	5	Setup ✓
Initial Time Step	1.e-002 s	6	Solution ✓	6	Solution ✓
Minimum Time Step	1.e-007 s	7	Results ✓	7	Results ✓
Maximum Time Step	5.e-002 s				

Şekil 6. Analiz ayarları ve proje şeması

Dinamik analizlerde, bağlantının z eksenini, dönme eksenini temsil ettiğinden dolayı, ω açılmal dönme hızı, volana, Şekil 4'te gösterildiği gibi ana eksenini etrafında uygulanmıştır. Volanın iç çerçeveye bağlandığı milin çapı, volan ağırlık merkezinin koordinatlarını mümkün oldukça az etkilemesi için, ufak seçilmiştir. Bütün parçalar, rijit cisimdir. Bu nedenle esneme, kopma mümkün değildir. Temas çifti kullanılmamıştır. Dolayısıyla eleman ağı oluşturulmamıştır. Bağlantının referans koordinat eksen takımı KMJ merkez noktası üzerindedir. Merkez nokta aynı zamanda bütün bağlantıların (volan-iç çerçeve, iç çerçeve-dış çerçeve, dış çerçeve-zemin) eksenlerinin kesiştiği noktadır. Zira ağırlık momenti hesaplamak üzere kullanılacak mesafe, bu noktaya göre ölçülmektedir. Volan ve milin birbirine göre dönme serbestlik derecesi mevcut olup, volan mil etrafında dönmektedir. Rijit cisimlerde yapısal sönüm bulunmamaktadır. Bununla birlikte dönerli yataklara sönüm tanımlanabilmektedir. Analizde kullanılan modelin sahip olduğu ana varsayımlar şunlardır: (1) malzemede sönümleme yok, (2) yatak sürtünmeleri ihmal edilmiştir, (3) yüzeyler tamamen temas halinde, (4) nütasyon açısı çok çok küçüktür, (5) volan milinin kütlesi ihmal edilmiştir, (6) diğer dış koşullar dikkate alınmamaktadır.

Bütün sayısal yöntemlerde, doğrulama büyük önem taşımaktadır. Simülasyonda eleman ağı oluşturulmadığı için elemandan bağımsızlık analizi yapılmasına gerek yoktur. Bununla birlikte teorik formüller mevcut olduğu için simülasyon sonuçları, teori ile karşılaştırılarak doğrulanacaktır.

Modal analiz

Serbest titreşim, bir başlangıç hareketi verilen ve daha sonra serbestçe salınmaya bırakılan sistemlerde meydana gelen titreşim türüdür. Serbest titreşim analizinin yapılması ile yapının doğal titreşim frekansları, mod şekli ve kütle katılım katsayıları bulunmaktadır. Modal analizler, sönümlü ve sönümsüz olarak gerçekleştirilmiştir.

Campbell grafiği yalnızca modal analizler sayesinde elde edilebilmektedir (Boyce, 2012). Dönen yapısal bileşen tasarımı için rotor dinamiğinde kullanılmaktadır. Dönen bir yapının dinamik özelliklerindeki değişiklikleri incelemek için faydalıdır. Cisim farklı hızlarda dönerken, cismin doğal frekansı da atalet etkisinin, yani jiroskopik etkinin bir sonucu olarak değişecektir. Bu diyagramların elde edilebilmesi için sönümlü bir modal analiz yapılmalı, Coriolis etkisi açık olmalı ve Campbell

diyagramı açık olmalıdır. Bu grafik, özellikle dönen bir cisim tasarlarken, dönen cismin doğal frekansının çalışma frekansı, harmonikleri veya alt harmonikleri tarafından uyarılıp uyarılmadığını belirlemek için gereklidir. Campbell grafiğinde “Frekans=dönme hızı” çizgisi ile frekans eğrilerinin kesişme noktalarına karşılık gelen dönme hızına kritik hız denmektedir. Kritik hızda dönen yapısal bileşen, doğal frekansa denk geldiği için rezonans oluşacaktır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Analitik Hesaplama

Herhangi bir sayısal yöntemde olduğu gibi, doğrulama büyük önem taşımaktadır. KMJ için analitik çözüm mevcuttur. Bu tür jiroskoplar ağırlıklarından kaynaklanan torku dengelemek üzere tasarlandığı için jiroskopun üreteceği tork, momentumun korunması için ağırlık torkuna eşit olmalıdır. Ağırlığa sebep olan volan kütesidir. Yalpalama ve nütasyon açıları çok çok küçük olduğu için diğer parçaların (iç çerçeve, dış çerçeve) ağırlık merkezi, moment noktasından geçmekte ve moment oluşturmamaktadır. Volan kütle merkezinin, dönme merkezine uzaklığı tork oluşmasına sebep olmaktadır.

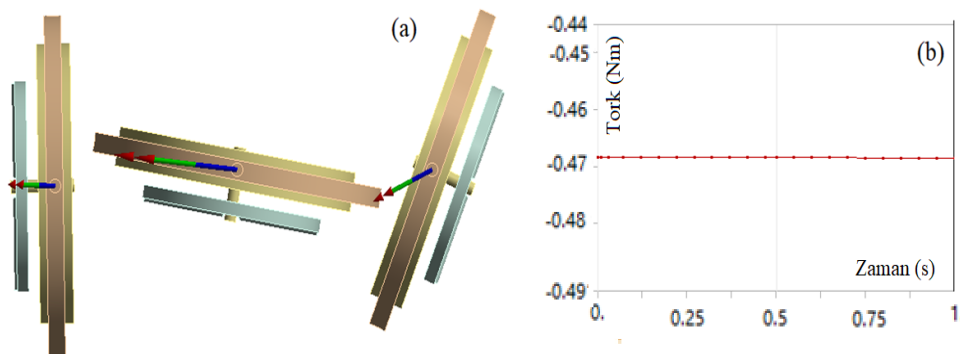
$$Tork_W = \vec{r} \times m\vec{g} = 0.03 * 1.59 * 9.8066 = 0.468 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$$

Bu torku dengelemek için KMJ’undan beklenen yalpalama hızı ise aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\vec{\Omega} = \frac{r * m * g}{L} = \frac{0.03 * 1.5892 * 9.8066}{5.0673 * 10^{-3} * 100} = 0.922 \text{ rad/s}$$

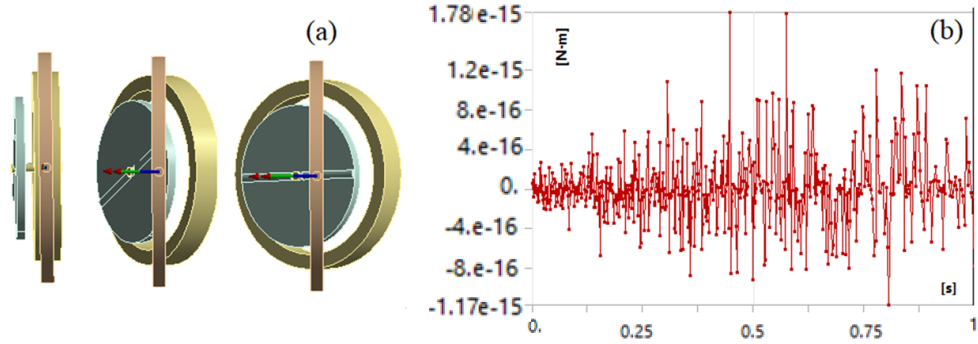
Simülasyon sonuçları

Volanda dönme yokken, hareketin rotası üzerine yerçekiminin etkileri Şekil 7-a’daki gibi elde edilmiştir. Dönme yokken, umulduğu gibi, yerçekimi etkisi ile KMJ, sarkaç salınımı hareketi yapmaktadır. Bu esnada KMJ’un zemine olan dönme bağlantılarının hareketi serbesttir. Bu bağlantıdaki reaksiyon torkunu ölçebilmek için zemine bağlantının eksenindeki serbest dönebilme özelliği engellendiğinde (dönme açısı sıfır verildi) bağlantının dönme eksenindeki reaksiyon torkunun sabit -0.46856 Nm olduğu görülmüştür (Şekil 7-b). Bu değer analitik formülle hesaplanan tork değerine eşittir.



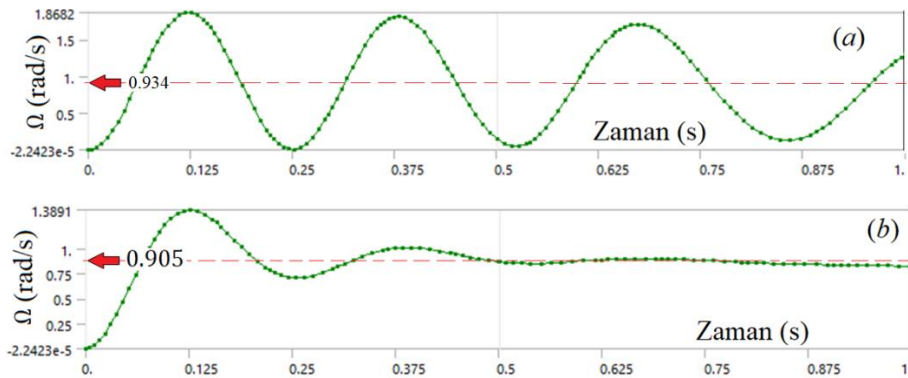
Şekil 7. Volan dönmüyorken ve yerçekimi varken (a) jiroskobun serbest sarkaç hareketi, (b) jiroskopun zemine döner bağlantısında oluşan net tork (reaksiyon torku)

Zemine bağlantının eksenindeki serbest dönebilme özelliği tekrar aktif edildiğinde ve volan döndürüldüğünde, dönme serbest olmasına rağmen, dış çerçevenin zemine göre dönme hareketi yapmadığı, yani ağırlık momentinin dengelenmiş olduğu Şekil 8-a’da görülmektedir. Dengelenmiş sistemde net tork sıfır olacağından bağlantıdaki -0.46856 Nm’lik reaksiyon torkunun artık oluşmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 8-b).



Şekil 8. Volan dönüyorken ve yerçekimi varken (a) jiroskobun hareketi (sarkaç hareketi yok, presesyon var), (b) jiroskopun zemine döner bağlantısında oluşan net tork sıfır (reaksiyon yok), e-15 değeri sıfır olarak yorumlanabilmektedir

Şekil 9-a'da ise yalpalama hızı verilmiştir. Yalpalamada, beklenenin aksine, sabit bir değer yerine salınım gözlemlenmiştir. Bu salınım genliğinin ortalama değeri ise $\Omega_{ort} = \frac{1.8682 + (-2.2423e-5)}{2} = 0.934 \text{ rad/s}$ olup analitik sonuç ile uyumludur. Salınımın sebebi ise serbest nütasyondur. Cismin dışındaki etkilerden kaynaklanmayan nütasyona serbest nütasyon veya Euler nütasyonu denmektedir (Anonimouse, 2023a). Döner bağlantıda bir miktar sönüm olması halinde nütasyon hareketinin sönümleneceği ve salınımların azalacağı bildirilmiştir (Feynman ve ark., 2011; Goldstein, 1980). Bu nedenle döner bağlantıya 0.0025 Nms/derece değerinde burulma sönümü verildiğinde Şekil 9-b'deki gibi bir cevap elde edilmiştir. Nütasyon salınımlarının azaldığı ve yalpalamanın sabit $\Omega = 0.905 \text{ rad/s}$ değerine ulaştığı görülmüştür. Sönüm değerinin mevcudiyeti ağırlık torkunu azaltıcı bir reaksiyon oluşturmaktadır. Bu nedenle KMJ, daha az tork üretme gereksinimi için daha az yalpalama hızına ihtiyaç duymaktadır. Doğru bir sönüm değeri uygulamak için optimizasyon veya deneysel sönüm tespiti gerekli olup bunlar, bu çalışma kapsamı dışındadır.

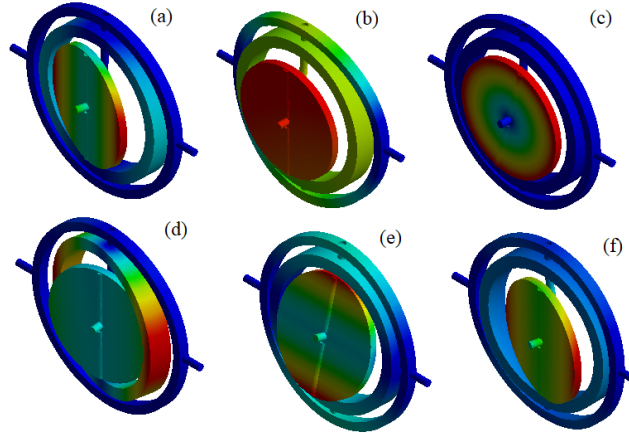


Şekil 9. Yalpalama hızı; (a) sönüm yokken, (b) sönüm varken

Sönümsüz ve sönümlü serbest titreşime ait ilk on doğal frekans değeri Tablo 3'te ve ilk altı doğal frekansın mod şekilleri ise Şekil 10'daki gibi elde edilmiştir. Mod şekilleri sonuçları daha belirgin olması amacıyla 0.024 kat küçültülmüştür. Deformasyon değerleri temsili olduğundan dolayı şekilde ölçek verilmemiştir. Serbest titreşim analizi, rijit dinamik analizden farklı olarak uygulandığı için, her ne kadar rijit dinamik analizde sönüm kullanılamıyor olsa da, serbest titreşim analizi hem sönümsüz ve hem de sönümlü (yapısal sönüm katsayısı $g=0.04$) olarak ayrı ayrı uygulanmıştır.

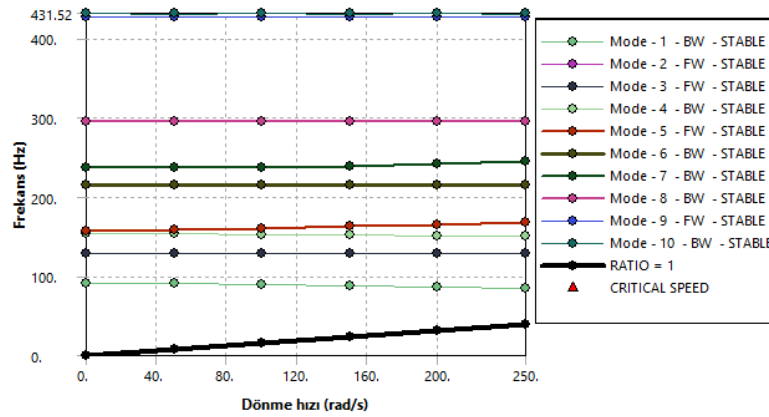
Tablo 3. KMJ'un doğal frekansları

Frekans (Hz)	Modlar									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sönümsüz	90.847	127.93	128.6	153.84	157.62	214.44	236.44	295.63	426.98	431.13
Sönümlü	90.865	127.95	128.63	153.87	157.65	214.49	236.49	295.69	427.06	431.22



Şekil 10. KMJ'un mod şekilleri, (a) birinci, (b) ikinci, (c) üçüncü (d) dördüncü, (e) beşinci, (f) altıncı mod şekilleri

Şekil 11'de ise sönümlü modal analiz sonunda elde edilen Campbell diyagramı verilmiştir. Volan dönüş hızı yatay eksen ve sistem doğal frekansı ise dikey eksen üzerindedir. Cismin dönüş hızının artması ile doğal frekansta değişimin neredeyse hiç olmadığı görülmektedir. 0-250 rad/s aralığında dönen cisim herhangi bir doğal frekansa denk gelmemektedir.



Şekil 11. Campbell diyagramı; FW ileri, BW geri dönme esnasındaki değerler

Tartışma

Bu çalışmada tek volanlı bir mekanik jiroskop tasarımı oluşturularak dinamik analiz yoluyla jiroskopik torkun hesaplanması sağlanmıştır. Mekanik modelleme esnasında yükün yanı sıra sınır şartları da bu simülasyon sonuçları üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bir KMJ volanının şasisi ile birlikte mekanik olarak modellenmesi ve simülasyon yoluyla çalıştırılabilmesi sağlanmıştır. Volanın rotora, rotorun iç çerçeveye, iç çerçevenin dış çerçeveye ve dış çerçevenin zemine mekanik bağlantısını oluşturan serbestlik dereceleri ve kısıtlar açıkça verilmiştir. Dinamik simülasyonlar, rijit veya esnek olmak üzere gerçekleştirilmektedir. Rijit cisim esaslı analizlerde yatak ve bağlantılardaki yük, yer değiştirme, hız ve ivme bilgileri elde edilebilmektedir. Simülasyonlar sonlu eleman yöntemi esaslı analizlerdir.

Rijit dinamik analiz sayesinde bir mobil robotun güç gereksinimi (Sucuoglu ve ark., 2018), bir bisikletin dengelenmesi için gereken moment değeri (Kacar ve ark., 2021) hesaplanabilmektedir. Modal analiz sayesinde de ortasında volan bulunan bir milin kritik frekansları hesaplanabilmektedir (Fan ve ark., 2018). Yapısal analiz ve optimizasyon sayesinde modelin dinamik özelliklerinin büyük ölçüde iyileştirildiği (Xiu ve ark., 2021), oluşan gerilmelerin izin verilen sınır altında kaldığı görülmüştür (Ahmed ve ark., 2016; Xiu ve ark., 2021; He ve ark., 2022). KMJ tasarımlarının yüksek hassasiyetli simülasyonu, karmaşık elektromekanik cihazın hızlı ve yüksek kalitede geliştirilmesine olanak

tanımlanmaktadır. Aynı zamanda optimum çalışma özellikleri elde edilebilmektedir. Tüm bu yönler, cihaz üretiminin temelini oluşturmaktadır (Kostyuchenko ve Indygasheva, 2018).

Üzerinde 5 kg yük bulunan ve 17.5 kg kütledeki iki tekerlekli bir bisikletin otonom sürüşünü sağlayabilmek için dengeleme amaçlı olarak kullanılacak bir KMJ'unun 30Nm'lik tork gereksinimine sahip olacağı dinamik simülasyon neticesinde bildirilmiştir (Kacar ve ark., 2021). 20.5 kg kütleli bir bisiklet tekerleğini dengelemek için 9.25 Nm reaktif jiroskopik tork gerekeceği analitik formüllerle hesaplanmıştır (Ahmed ve ark., 2016).

Mevcut çalışma ile elde edilen KMJ, mekanik dengeleme sağlamak üzere yapısal parça olarak kullanımı konusunda gelecek çalışma potansiyeline sahiptir.

SONUÇ

Rijit dinamik simülasyonu ve modal analiz yöntemleri kullanılarak bir KMJ'unun mekanik tasarımı yapılmıştır. Volan dikey yerleştirilmiş olup ağırlık torku sayesinde çalışan, bir volanlı mekanik jiroskobun hareketine ilişkin dinamik cevaplar, klasik (Newtonian) mekaniği esaslı incelenmiştir. Elde edilen temel çıkarımlar aşağıda sıralanmıştır.

- Tasarlanan KMJ volanının dönüş hızının artması ile doğal frekanslarda değişim neredeyse hiç olmamaktadır. 0-250 rad/s aralığında dönen volan bu aralıkta herhangi bir doğal frekansa denk gelmemektedir.
- Sönümlü halde serbest titreşim frekansları değişmektedir. Sönümlü halde daha artmaktadır.
- 0.468 Nm değerindeki tork, 0.922 rad/s değerindeki yalpalama hızı ile dengelenmiştir.
- KMJ'unun zemine bağlandığı yatağa burulma sönümü verildiğinde nütasyon salınımları ortadan kaldırılmıştır.
- Müteakip çalışma olarak, tasarlanan KMJ'unun mekanik dengeleme sağlamak üzere yapısal parça olarak kullanılabilmesi amacıyla optimizasyon yapılarak gereken torku sağlamak üzere boyutlandırılması yapılacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları değerli katkılardan dolayı; editör, hakem ve emeği geçenlere içten teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- Ahmed, A., Adnaik, I., Bhavsar, D. & Sargar, T. S. (2016). Design and Analysis of Gyro Wheel for Stabilization of a Bicycle. *International Journal for Scientific Research & Development*, 4(04), 349-351.
- Anonimouse. (2023a). Nutation *Wikipedia*®. en.wikipedia.org: Wikimedia Foundation, Inc.,
- Anonimouse. (2023b). Precession *Wikipedia*®. en.wikipedia.org: Wikimedia Foundation, Inc.,
- Ansys®. (2023). Academic Research Mechanical Products, 2021 R2, Help System, ANSYS Mechanical User's Guide: ANSYS, Inc.
- Bayram, H. (2020). Design and Implementation of Autonomous Surface Vehicle for Inland Water. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 101-111. doi: 10.21597/jist.642503
- Boyce, M. P. (2012). 5 - Rotor Dynamics. In M. P. Boyce (Ed.), *Gas Turbine Engineering Handbook (Fourth Edition)* (pp. 215-250). Oxford: Butterworth-Heinemann.

- Dagnaes-Hansen, N. A. ve Santos, I. F. (2018). Magnetically suspended flywheel in gimbal mount – Nonlinear modelling and simulation. *Journal of Sound and Vibration*, 432, 327-350. doi: 10.1016/j.jsv.2018.06.033
- Dagnaes-Hansen, N. A. ve Santos, I. F. (2019). Magnetically suspended flywheel in gimbal mount - Test bench design and experimental validation. *Journal of Sound and Vibration*, 448, 197-210. doi: 10.1016/j.jsv.2019.01.023
- Fan, Y., Ding, H., Li, M. & Li, J. (2018). Modal Analysis of a Thick-Disk Rotor with Interference Fit Using Finite Element Method. *Mathematical Problems in Engineering*, 2018, 5021245. doi: 10.1155/2018/5021245
- Feynman, R. P., Leighton, R. B. & Sands, M. (2011). *The Feynman Lectures on Physics, Vol. I: The New Millennium Edition: Mainly Mechanics, Radiation, and Heat*: Basic Books.
- Giaccu, G. F. ve Caracoglia, L. (2021). A gyroscopic stabilizer to improve flutter performance of long-span cable-supported bridges. *Engineering Structures*, 240, 112373. doi: 10.1016/j.engstruct.2021.112373
- Goldstein, H. (1980). *Classical Mechanics*: Addison-Wesley Publishing Company.
- He, Z., Wen, T., Zhang, X., Li, H., Chen, X. & Liu, X. (2022, 25-27 Nov. 2022). *Multi-physics Coupling and Thermal Network Analysis of MSKMJ*. Paper presented at the 2022 China Automation Congress (CAC).
- Hu, Q., Guo, C. & Zhang, J. (2017). Singularity and steering logic for control moment gyros on flexible space structures. *Acta Astronautica*, 137, 261-273. doi: 10.1016/j.actaastro.2017.04.030
- Kacar, İ., Eroğlu, M. A. & Yalçın, M. K. (2021). Design and development of an autonomous bicycle. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 364-372. doi: 10.28948/ngumuh.628580
- Kojima, H., Nakamura, R. & Keshtkar, S. (2021). Model predictive steering control law for double gimbal scissored-pair control moment gyros. *Acta Astronautica*, 183, 273-285. doi: 10.1016/j.actaastro.2021.03.023
- Kostyuchenko, T. ve Indygasheva, N. (2018). Computer-aided design system for control moment gyroscope. *MATEC Web Conf.*, 158, 01021.
- Kownacki, C. (2011). Optimization approach to adapt Kalman filters for the real-time application of accelerometer and gyroscope signals' filtering. *Digital Signal Processing*, 21(1), 131-140. doi: 10.1016/j.dsp.2010.09.001
- Lee, S.-D. ve Jung, S. (2018). Human-actuator collaborative control by a novel frequency-division technique for linear maneuverability of control moment gyroscopic actuators. *Mechatronics*, 55, 224-233. doi: 10.1016/j.mechatronics.2018.05.001
- Liu, F., Gao, F., Zhang, W., Zhang, B. & He, J. (2019). The optimization design with minimum power for variable speed control moment gyroscopes with integrated power and attitude control. *Aerospace Science and Technology*, 88, 287-297. doi: 10.1016/j.ast.2019.03.028
- Liu, F., Gao, Y. & Zhang, W. (2021). Large angle maneuver and high accuracy attitude pointing steering law for variable speed control momentum gyroscopes. *Journal of the Franklin Institute*, 358(7), 3441-3469. doi: 10.1016/j.jfranklin.2021.02.019
- Marshall, J. A., Sun, W. & L'Afflito, A. (2021). A survey of guidance, navigation, and control systems for autonomous multi-rotor small unmanned aerial systems. *Annual Reviews in Control*, 52, 390-427. doi: 10.1016/j.arcontrol.2021.10.013
- Montoya-Cháirez, J., Santibáñez, V. & Moreno-Valenzuela, J. (2019). Adaptive control schemes applied to a control moment gyroscope of 2 degrees of freedom. *Mechatronics*, 57, 73-85. doi: 10.1016/j.mechatronics.2018.11.011

- Moreno–Valenzuela, J., Montoya–Cháirez, J. & Santibáñez, V. (2020). Robust trajectory tracking control of an underactuated control moment gyroscope via neural network–based feedback linearization. *Neurocomputing*, 403, 314-324. doi: 10.1016/j.neucom.2020.04.019
- Muthusamy, V. ve Kumar, K. D. (2021). A novel data-driven method for fault detection and isolation of control moment gyroscopes onboard satellites. *Acta Astronautica*, 180, 604-621. doi: 10.1016/j.actaastro.2020.11.004
- Osman, M. O. M., Sankar, S. & Dukkipati, R. V. (1982). Design synthesis of a gyrogrinder using direct search optimization. *Mechanism and Machine Theory*, 17(1), 33-45. doi: 10.1016/0094-114X(82)90022-2
- Sucuoglu, H. S., Bogrekci, I., Gultekin, A. & Demircioglu, P. (2018). Design, Analysis and Development of Mobile Robot with Flip-Flop Motion Ability. *IFAC-PapersOnLine*, 51(30), 436-440. doi: https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.11.323
- Sun, J., Cai, Z., Sun, J. & Jin, D. (2023). Dynamic analysis of a rigid-flexible inflatable space structure coupled with control moment gyroscopes. *Nonlinear Dynamics*, 111(9), 8061-8081. doi: 10.1007/s11071-023-08254-8
- Ünker, F. ve Çuvalcı, O. (2015a). Seismic Motion Control of a Column Using a Gyroscope. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, 2316-2325. doi: 10.1016/j.sbspro.2015.06.183
- Ünker, F. ve Çuvalcı, O. (2015b). Vibration Control of a Column Using a Gyroscope. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, 2306-2315. doi: 10.1016/j.sbspro.2015.06.182
- Wang, Z., Xu, R., Zhu, S., Jiang, H., Li, Z., Liang, Z. & Luo, D. (2020). Integration planning of gimbal angle and attitude motion for zero propellant maneuver under attitude and control moment gyroscope constraints. *Acta Astronautica*, 172, 123-133. doi: 10.1016/j.actaastro.2020.03.040
- Xiu, T., Yue-dong, L., Xin-xiao, L. & Er-yong, H. (2021). Structural Engineering Analysis for a Control Moment Gyroscope Framework. *Journal of Physics: Conference Series*, 1939, 012119. doi: 10.1088/1742-6596/1939/1/012119
- Ye, X., Xu, X., Wen, T. & Han, B. (2021). Design and optimization of repeatable locking/unlocking device for magnetically suspended control moment gyro. *Acta Astronautica*, 186, 24-32. doi: 10.1016/j.actaastro.2021.05.025
- Yilmaz, S. ve Kilci, S. B. (2021). Otonom Sualtı Araçlarında Genel Tasarım İlkeleri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1), 119-131. doi: 10.21597/jist.715459
- Zhang, P.-F., Hao, J.-H. & Chen, Q. (2020). Gyro-less angular velocity estimation and intermittent attitude control of spacecraft using coarse-sensors based on geometric analysis. *Aerospace Science and Technology*, 103, 105900. doi: 10.1016/j.ast.2020.105900
- Zhang, Y., Tang, J. & Xu, X. (2022). Modal analysis and multidisciplinary optimization of disk-shaped rotor in MSKMJ. *International Journal of Mechanical Sciences*, 226, 107387. doi: 10.1016/j.ijmecsci.2022.107387
- Zhao, H., Liu, F. & Yao, Y. (2017). Optimization design steering law for VSKMJs with the function of attitude control and energy storage. *Aerospace Science and Technology*, 65, 9-17. doi: 10.1016/j.ast.2017.02.005
- Zheng, S., Li, H., Han, B. & Yang, J. (2017). Power Consumption Reduction for Magnetic Bearing Systems During Torque Output of Control Moment Gyros. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 32(7), 5752-5759. doi: 10.1109/TPEL.2016.2608660

Atf İçin: Taşyürek, M. ve Şen, S. (2024). Mini Jet Motorunda Aspir Metil Ester-Jet A1 Karışımlarının Kullanımının Motor Performansı ve Emisyonlara Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 377-389.

To Cite: Taşyürek, M. & Şen, S. (2024). Experimental Investigation of The Effect of Using Safflower Methyl Ester-Jet A1 Blends on Engine Performance and Emissions in Mini Jet Engine. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 377-389.

Mini Gaz Türbini (MGT) Motorunda Aspir Metil Ester-Jet A1 Karışımlarının Kullanımının Performans ve Emisyonlara Etkisinin Araştırılması

Mustafa TAŞYÜREK^{1*}, Soner ŞEN¹

Öne Çıkanlar:

- İlk defa aspir bitkisi bazlı bio jet uygulaması gerçekleştirildi
- Tüm uçuş koşullarını simüle edecek motor devir sonuçları belirlendi
- Gerçek küçük ölçekli bir jet (MGT) motoru deneyi yapıldı

Anahtar Kelimeler:

- Havacılık yakıtları
- Emisyon
- Jet a1
- Jet motoru
- Aspir metil esteri

ÖZET:

Bu çalışma, Aspir Metil Esteri-Jet A1 karışımının küçük ölçekli bir jet motorunun itme performansı, yakıt tüketimi ve kirletici emisyonları üzerindeki etkisinin ve ayrıca Jet A1 yakıtına aspir metil esterinin (SME) alternatifinin araştırılmasına odaklanmıştır. Deneyler, Jet A1 ile aspir yağından üretilen yakıtın karıştırılmasıyla elde edilen biyojet yakıtlarının bir jet motorunun taksi, yaklaşma, tırmanma ve kalkış güç çevrimlerinde kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Uçağın gerçek çalışma şartlarındaki yüzde güç değerlerinden elde edilen her iki yakıt tipinin itme kuvvetleri belirlenmiş ve buna göre CO, HC, CO₂ emisyonları, yakıt tüketimi ve egzoz gazı sıcaklığı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda biyojet kullanımıyla itkide yaklaşık %27.5 oranında azalma görülmüştür. Ayrıca HC emisyonları %51'e kadar azalırken CO emisyonu düşük devirlerde birbirine daha yakınken tam güçte % 30 artmıştır. Metil esterinin CO₂ emisyonu devir değişikliğine göre % 8-16 arası artış gösterirken, yakıt tüketimi düşük devirlerde kabul edilebilir düzeyde iken tam güçte % 50'yi aşmıştır.

Experimental Investigation of the Effect of Using Safflower Methyl Ester-Jet A1 Blends on Engine Performance and Emissions in Mini Jet Engine

Highlights:

- For the first time, a safflower plant-based bio jet application was carried out
- Engine speed results that will simulate all flight conditions have been determined
- A real small-scale jet engine experiment has been conducted

Keywords:

- Aviation fuels
- Emission
- Jet a1
- Jet engine
- Safflower methyl ester

ABSTRACT:

This study focused on the investigation of the effect of the SME-Jet A1 mixture on the thrust performance, fuel consumption and pollutant emissions of a small-scale jet engine, also the alternative of safflower methyl ester (SME) to Jet A1 fuel. The experiments were carried out by using bio jet fuels obtained by mixing Jet A1 and the fuel produced from safflower oil in taxi, approach, climb and take-off power cycles of a jet engine. The thrust forces of both types of fuel obtained from the percentage power values of the aircraft under real operating conditions were determined and accordingly CO, HC, CO₂ emissions, fuel consumption and exhaust gas temperature measurements were made. As a result of the measurements, approximately 27.5% reduction in thrust was observed with the use of biojet. In addition, HC emissions decreased by up to 51%, while CO emissions increased by 30% at take off while being closer to each other at low rpm. While the CO₂ emissions of methyl ester increased by 8-16% depending on the speed change, fuel consumption, while at an acceptable level at low rpm, exceeded 50% at take off.

¹Mustafa TAŞYÜREK ([Orcid ID: 0000-0001-9016-8584](https://orcid.org/0000-0001-9016-8584)), Soner ŞEN ([Orcid ID: 0000-0003-3385-5577](https://orcid.org/0000-0003-3385-5577)), Selçuk University, School of Civil Aviation, Airframe Engine Maintenance Department, Konya, Türkiye
***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Mustafa TAŞYÜREK, e-mail: mtasyurek@selcuk.edu.tr

INTRODUCTION

Gas turbine engines have become an indispensable power source for aircraft as they have high power/volume ratios. Turbojet, turboprop or turbofan engines consume traditional fossil-based petroleum fuels that are required by their engine cycles. The high power requirements of aircraft are causing the air transport industry to use large amounts of fossil-based petroleum fuels. In addition, since the high-power requirements of aircraft cannot be met by other alternative energy sources such as electrical energy, it is not possible to find an alternative energy source to fossil fuel use.

There are concerns about the cost of traditional fuels, the increase in pollutant emissions into the environment and energy security (Xue, Hui, Singh, & Sung, 2017). Because of these obligations, the development of alternative fuels from renewable plant sources has attracted great attention, primarily for use in road vehicles, and the successful results have paved the way for their use in aircraft as well. Plant-derived alternative fuels can be made available in a worldwide supply chain system by judicious blending with petroleum-based aviation fuels, with existing fuel supply infrastructure. (Sani, 2018). Considering that fossil fuels will run out in about 50-60 years in the future production, alternative fuels to jet fuel must be found or produced for aircraft already. This is the main reason for the focus on the use of biologically sourced jet fuels in recent years. It is thought that fossil-based fuel properties can be added to bio-fuels in the near future (Enagi, Al-Attab, & Zainal, 2018; Gupta, Rehman, & Sarviya, 2010; Knothe & Razon, 2017; Rehan et al., 2018; Živković et al., 2017). Also, alternative fuels produced from renewable biomass are very important as they potentially provide cleaner combustion and have a sustainable supply of raw materials from existing fields (Nigam & Singh, 2011). Aviation greenhouse gas emissions can be reduced thanks to the savings achieved during the production phase of renewable biological materials and their conversion into fuels.

In today's conditions, mixing and using biological fuel in certain proportions in aircraft will prevent the consumption of a significant amount of fossil fuels and will create an alternative fuel production for the future. The use of jet fuels obtained by mixing biofuels, which is required by civil aviation authorities, will become more widespread. In this context, researchers have focused their studies on alcohol and oil esters, which can become alternative bio-jet fuels in the last decade. However, due to the risk of damage to the turbine in gas turbine engines, much less experimental work has been done using full-size gas turbine engines (Allouis et al., 2010; Chiaramonti et al., 2013; Corporan et al., 2005; Habib, Parthasarathy, & Gollahalli, 2010; Lupandin, Thamburaj, & Nikolayev, 2005; Moore et al., 2017; Nascimento et al., 2008).

Hemighaus et al. (Hemighaus et al., 2006) investigated the use of a wide range of alternative fuels such as ethanol, methanol and fatty acid methyl ester in gas turbine engines and demonstrated their usability as alternative fuels. Manigandan et al. reported that the oxygen content and fuel atomization of the fuels used in gas turbine engines are important parameters in the formation of less polluting emissions and higher combustion rates (Manigandan, Atabani, Ponnusamy, & Gunasekar, 2020). In this study, safflower methyl ester and JET-A1 fuel were mixed in certain proportions and burned in a micro gas turbine engine under different engine loads, and as a result, the combustion, performance and emission parameters of the fuels were examined. In the study, they reported that the fuel consumption, which varies depending on the thrust, decreased by 41%, it was observed that the fuel mixtures produced less NO_x, CO and HC emissions compared to Jet-A fuel. A similar result found by Wang et al. was obtained with mixing the biofuel from camelina oil - JP-8 jet fuel (Wang, Feser, Lei, & Gupta, 2020). In their study, they achieved up to 50% reduction in CO emissions of the blend fuel compared to the JP-8 fuel.

Habib et al. (Habib et al., 2010) reported the performance and emissions obtained by burning soybean methyl ester, canola methyl ester, recycled rapeseed methyl ester, animal fat biofuel and bio jet fuels obtained by mixing them with 50% Jet A in a 30 kW small-scale gas turbine engine. They compared its properties with the values of crude jet A fuel. Although biofuel blends reduce the thrust force, it has been observed that they reduce thrust specific fuel consumption. In addition, although there was no significant difference in exhaust gas temperature between the fuels used, it was observed that the use of biofuels reduced the CO and NO_x emissions.

To understand its flammability as a potential biofuel, Akinyemi et al.; (Akinyemi, Jiang, Hernandez, McIntyre, & Holmes, 2019) burned algal oil in a laboratory-scale gas turbine burner and examined visual flame images, gas temperature, carbon monoxide (CO) and nitrogen oxide (NO_x) emissions at the combustion chamber exit. The study emphasized that the viscosity of oils is very high compared to that of diesel fuel, and that clean combustion is due to low viscosity, which is the cause of fine spray combustion. They also reported that reducing emission values can be achieved with fine droplets. Sundararaj et al. (Sundararaj et al., 2019) examined the emission values of jatropha and camelina biofuel in a laboratory-scale gas turbine engine. In the study, they reported that NO_x emission increased and CO emission decreased due to increasing flame temperature. In another study, (EL-Zohairy, Attia, Huzayyin, & EL-Seesy, 2023) lower HC emissions compared to Jet A1 fuel were obtained as a result of improving spray and atomization levels by adding diethyl ether to biofuel produced from waste frying oil. In another study; (Kumar, Karmakar, & Nimesh, 2024), alternative fuel research has been conducted in both internal combustion engines and gas turbine engines. In the study, it was said that increasing viscosity, high density and aromatic content may increase CO emissions, while decreasing it may increase CO₂ emissions. In addition, it is emphasized that viscosity has the highest importance in the formation of CO emissions and hydrogen content in the formation of CO₂ emissions.

The use of biofuels obtained from jojoba oil and palm oil by transesterification method with jet fuel in different proportions in gas turbine engine was studied (El-Zoheiry, EL-Seesy, Attia, He, & El-Batsh, 2020; Talero et al., 2020). As the percentage of jojoba additive increased, a decrease in NO_x and an increase in CO and UHC were observed. In the experiments using palm oil, it was observed that as the biofuel ratio increased, the thrust force decreased significantly, the CO and HC emissions decreased similarly, and the fuel consumption increased. In addition, when the biofuel spray flame structure was examined, it was seen in the study of Chong and Hochgreb (Chong & Hochgreb, 2014) that rapeseed biofuel offered larger droplet size, higher droplet number density and volumetric flux. This shows that the evaporation property of biofuels in general is not as good as Jet A1 fuel due to their high viscosity and low volatility. Kumar & Karmakar said that the physical properties of fuels are important in the selection of alternative aviation fuels. They emphasized that the aromatic contents and viscosities of fuels will affect their combustion properties and emissions, and therefore combustion performance (Kumar & Karmakar, 2020).

Looking at the literature, it has become a starting point for the future study as a bio jet source, as it is possible to grow it in non-agricultural areas due to the limited academic research on the safflower plant, the safflower plant is an oilseed plant that can be grown easily and is a drought-resistant plant. In addition, the fuel properties of safflower methyl ester (SME) allow it to be mixed with fossil-sourced jet fuel in certain proportions. For all these reasons, the experimental investigation of the thrust performance and pollutant gas emission characteristics of the bio jet fuel obtained by using a certain

amount of SME for the real power ratio values (taxi-approach-take-off-climb) that has never been studied before is the focus of our study.

MATERIALS AND METHOD

Fuels Used In Experiments

Jet-A1 fuel used in commercial aircraft and methyl ester obtained from safflower oil were used in the experiments. SME is produced from safflower oil by applying transesterification procedures (mixing, heating, methoxide addition, washing and boiling steps). The methyl ester obtained does not contain any undesirable substances such as glycerin, alcohol or water left as residue by the process processes. SME-JetA1 blend bio jet was prepared at a rate of 7.5% according to the future production, considering the international use requirement. The fuels in the glass beaker were mechanically mixed at room temperature and did not undergo any retention period. Bio jet preparation processes were carried out in the Aircraft Maintenance Workshop of Selçuk University Civil Aviation School. Various fuel properties of Jet A1 and SME fuels are shown in Table 1.

Table 1. Properties of SME biodiesel and Jet A1 fuels. Measured by experiments and gathered values from the literature (Pratap Singh & Agarwal, 2016)

Properties/fuels	Jet A1	SME
Density (g/cm ³ , 15 °C)	0.775	0.800
Viscosity (cSt)	3.87 (-20 °C)	4.029 (40 °C)
Lower calorific value (kcal/kg)	10200	8837.5
Flash Point (°C)	38	180
Freezing Point (°C)	-47	-11
Cetane number	42	49.8
Oxygen content (mg/L)	0	4.25

The oxygen content of the mixture formed by the addition of SME increased compared to Jet A1, but its calorific value decreased. In addition, the viscosity increased due to the density difference caused by the addition of SME. Because the average lower heating values of biofuels are approximately 11% lower than Jet A1 fuel.

Turbo-Jet Gas Turbine Engine

To investigate the effect of biofuel - Jet A1 fuel mixture on the thrust performance and pollutant emissions of a gas turbine engine, a small-scale jet engine test set with a maximum thrust of 160N was used in the aircraft engine maintenance laboratory of Selçuk University Civil Aviation School. CO, CO₂ and HC measurement data were also obtained with the OVL T 3040 emission measurement device. Considering the high fuel consumption of gas turbine engines, it was decided to use the miniature for hobby and educational purposes. The engine used is the JetCat P160-RXi-B mini-scale turbine engine. The technical information of the jet engine used in the study is presented in Table 2.

Table 2. Technical properties of the small-scale jet engine

Jet Engine Specifications	Values
Design max thrust (N)	160
Compression ratio	3.1/1
Specific fuel consumption (ml/min)	520
Compressor type	Single stage radial
Turbine type	Single stage axial
Engine weight (g)	1530
Diameter (mm)	112
Length (mm)	285
RPM range (idle-max)	33.000-123.000

In the experiments, an instantaneous fuel consumption flowmeter, load cell-transmitter and K-type thermocouple were used to measure fuel consumption, static thrust, and exhaust gas temperature, respectively. Also, specially designed exhaust nozzle, sample probe and emission analyzer were used for emission measurement, hall-effect rpm sensor was used for engine speed measurement and also ECU-pc and arduino-pc hardware software kits were used for data collection, recording and engine control. Thus, the operation control of the motor, measurement and data collection processes could be done via the PC. In order to measure the static thrust data without loss, a linear roller bearing assembly that will create minimum friction has been designed. In addition, the temperature, pressure, and humidity values of the environment where the experiments were carried out were recorded. The schematic representation of the experimental set is presented in Figure 1.

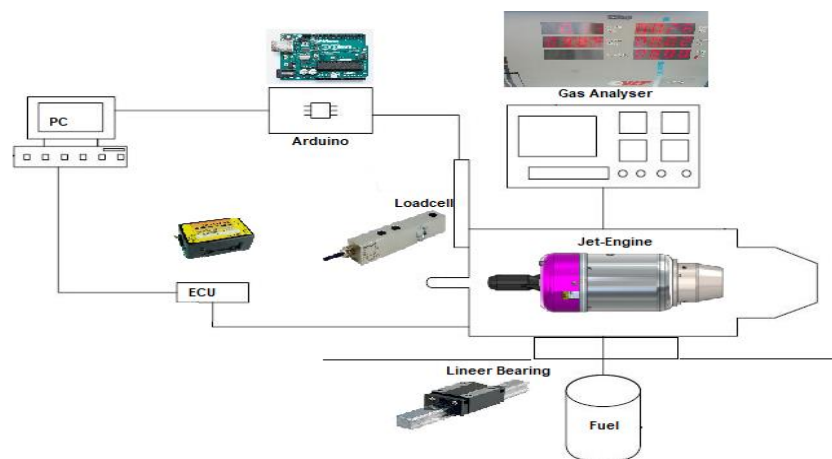


Figure 1. Schematic representation of the experiment set

In order to minimize the damage to the fuel system and engine components of the biofuels used for a long time and to extend the engine life, the experimental engine was heated using Jet-A1 fuel before each experiment. In addition, after the biofuel experiments, the engine was run in idle state for 5 min using pure Jet-A1 fuel.

Preparation of Biojet Fuel

Safflower methyl ester was obtained by transesterification method from safflower oil purchased as cold-pressed. Vegetable oil, methanol and sodium hydroxide (NaOH) were used in the chemical process. Vegetable oil/methanol ratio is obtained 20% by volumetric. The catalyst was added at 5 g per liter of oil. First, methoxide was formed by dissolving NaOH in methanol. Then, this methoxide was added to safflower oil heated to 60 °C and blend it at 600 rpm for 2 hours. Methanol was recovered with the condensation integrated into the mechanism, and after blending with Jet A1, the methyl ester viscosity value was reached to ensure proper combustion in the MGT. After the blending stage, the blend was transferred to the fuel separation and the glycerin was settled in a waiting phase for precipitation. After phase separation, washing was done with pure water to remove trace amounts of foreign matter remaining in the fuel. In the last stage, Boiling was applied to completely remove the washing water after separation. SME was obtained by filtering after a heating temperature of 105 °C.

Experimental Procedure

During the experiments, for contains actual flight conditions determined by ICAO, 7%, 30%, 85% and 100% power values were taken as basis for taxi, approach, climb and take-off situations used during the flight of aircraft (Masiol & Harrison, 2014; Tasca, Cipolla, Abu Salem, & Puccini, 2021).

Accordingly, the throttle was adjusted for the engine used in the experiments, and the number of revolutions corresponding to the percent power values were determined by using Jet A1 fuel. Performance-emission data were determined by adjusting the same cycle numbers in subsequent bio jet experiments. Each experiment was repeated three times, and the analytical averages of the results were calculated. Additionally, it is frequently emphasized in the literature that ICAO should also consider the times spent in a typical LTO cycle of an aircraft in order to interpret the advantages and disadvantages of pollutant gas emissions (Hespanhol, de Sá, & Fortes, 2014; Yunos, Ghafir, & Wahab, 2017). The amount of emissions generated during the LTO cycle is proportional to the time spent in each mode (Albisinni, 2016; Chilongola & Ahyudanari, 2019; Masiol & Harrison, 2014).

The uncertainty analysis of the experimental study (Holman, 2001) was performed. Since the same measuring devices and experimental procedure were applied in the study, a single experimental uncertainty was calculated depending on the measuring devices and other errors. The total uncertainty values of the measured and calculated parameters are given in Table 3.

Table 3. Uncertainties of the experiments.

Parameter	Measuring range	Uncertainty
Static thrust (N)	0-250	± 0.019
Fuel consumption (ml/min)	1000	± 0.020
EGT ($^{\circ}\text{C}$)	15-1100	± 0.001
Carbon monoxide (% Vol)	0-0.5	± 0.002
Carbon dioxide (% Vol)	0-10	± 0.002
Hydrocarbon (ppm)	0-500	± 0.020

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal Efficiency

The ratio of the unit net work produced to the energy obtained by burning unit fuel mass is called thermal efficiency. Thermal efficiency changes are presented in Figure 2. As seen in Figure 2, it is observed that the addition of biofuel to Jet-A1 fuel reduces thermal efficiency under all load conditions. This is due to the lower calorific value of the biofuel blends compared to Jet A-1 fuel and the decrease in combustion efficiency.

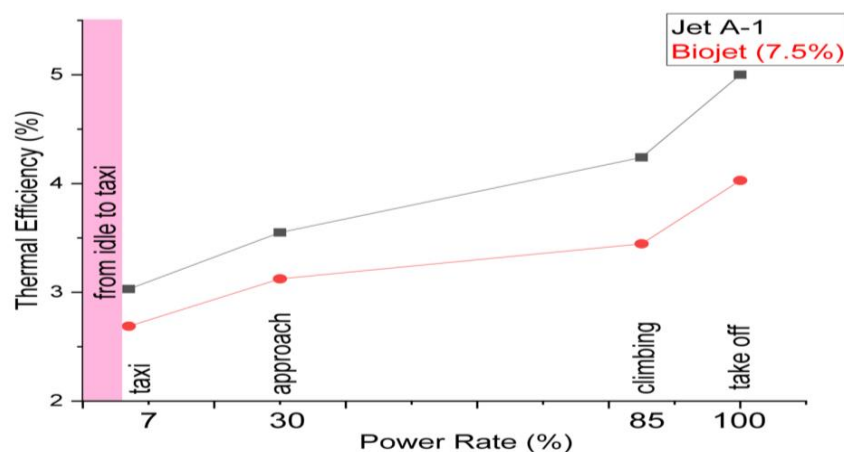


Figure 2. The effect of biojet blend on thermal efficiency

Static Thrust

In order to examine the static thrust performance values of bio-jet and pure jet fuel in taxi, approach, take-off and climb situations, experiments were carried out at predetermined power cycles and the obtained thrust values are presented in Figure 3. Figure 3. shows that the biofuel mixture has a maximum reducing effect of 8% on the thrust at partial loads, but a serious reduction of 27% occurs at full load. This is explained by the fact that the increase in engine speed causes delays in the combustion of the biofuel mixture, the addition of biofuel makes fuel evaporation more difficult, and the combustion spreads over a longer distance and the fuel energy is dissipated in the exhaust nozzle after the turbine. This is also confirmed by the increase in exhaust gas temperature, which will be explained in the next section. With the increase in EGT, the time required for biofuel to burn at high speeds is shortened (Sarikoç, Ünalın, & Örs, 2019). This also plays a role in reducing thrust.

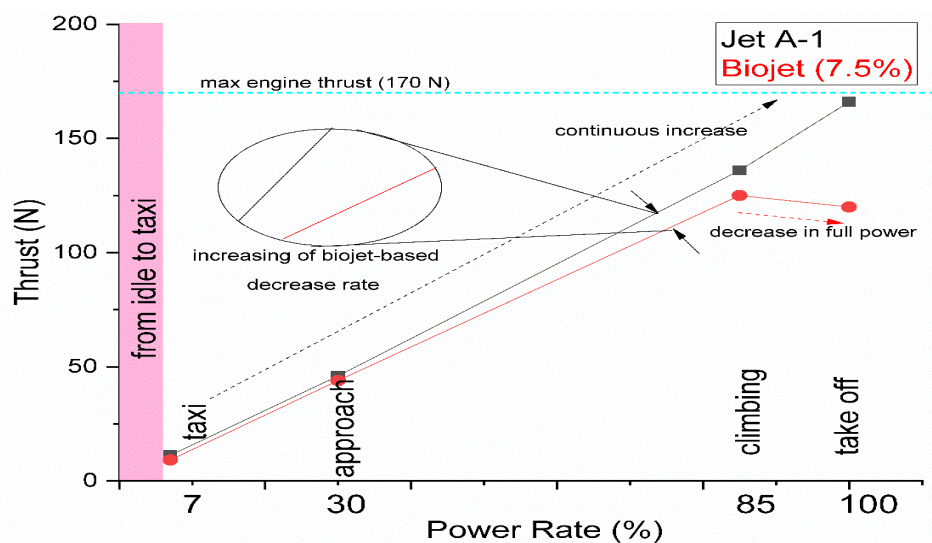


Figure 3. The effect of bio jet at different power ratios on thrust force

Thrust Specific Fuel Consumption (TSFC)

The total fuel consumption required for unit thrust (1N) is called thrust specific fuel consumption (TSFC). The TSFC values obtained in the experiments for biofuel mixed and pure Jet A fuel for different load conditions are given in Figure 4. Considering Figure 4., in the experiments using Jet A1 fuel in accordance with the characteristics of jet engines, it is seen that the TSFC value decreases with the increase of the speed. In other words, the fuel consumption required to generate the unit thrust decreases, so the thermal efficiency increases.

For the bio jet experiments obtained with the biofuel blends, while the TSFC values decreased in accordance with the engine characteristics at partial loads, an increase occurred in the full load condition. This increase is 58.1% for the full load condition compared to pure Jet A fuel. SME's TSFC value increased only by around 20% in Taxi and approach powers. Considering all the experiments, it has been seen that more fuel is needed for the unit thrust in the experiments with the biofuel blends, so biofuel reduces the thermal efficiency.

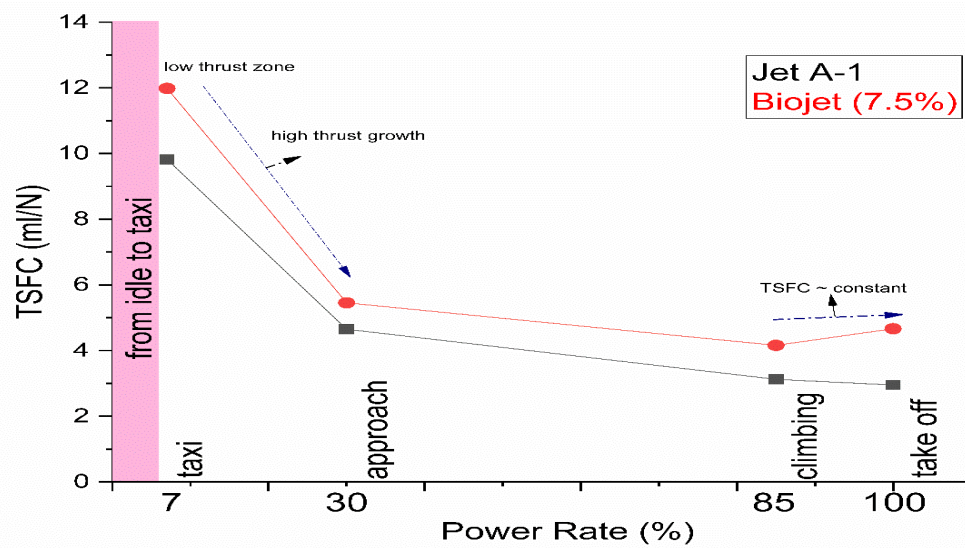


Figure 4. The effect of bio jet at different power ratios on TSFC

Exhaust Gas Temperature (EGT)

Exhaust gas temperature (EGT) values of both Jet A1 and biojet fuels for different load conditions are given in Figure 5. The EGT values of the bio jet at all load conditions resulted in higher temperatures than the Jet A1 fuel EGT values between 624 °C and 693 °C. The EGT values of SME are generally close to those of Jet A 1. The difference, which does not exceed 3% in taxi, approach and climbing speeds, increases to 8% in take-off condition, while the full engine load. The temperature increase is due to the lack of time required for the combustion of the biofuel mixture at high revs, thus spreading the combustion to the exhaust area. Additionally, when biodiesel blended fuels are used in engines, the amount of fuel required to obtain the required output (thrust) power increases (Killol, Reddy, Paruvada, & Murugan, 2019). Occurrence of combustion in this way reduces the ability of high-energy exhaust gases to do work, reduces thrust, reduces thermal efficiency, and causes high-energy gases, thus, high temperatures.

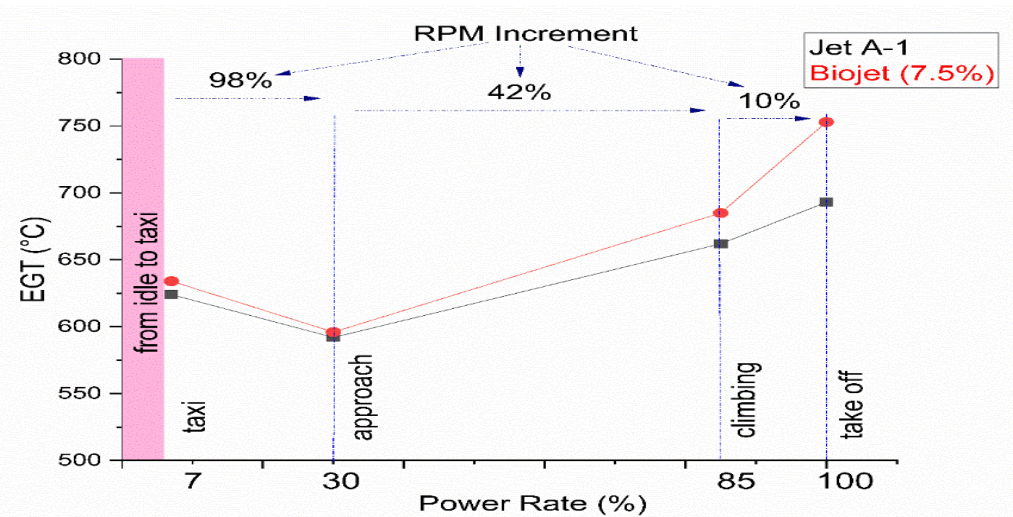


Figure 5. The effect of bio jet at different power ratios on exhaust gas temperature

Although the combustion chamber exit temperatures exceed 800 °C, the values were measured approximately 100 °C - 150 °C lower due to the temperature measurement made from the exhaust nozzle in the outlet section, the expansion of the gases and the temperature decrease in the turbine section.

Emission Measurements

The absence of carbon monoxide (CO) and the presence of carbon dioxide (CO₂) in emission measurements are indicators of complete combustion in the engine. In Figure 6, CO₂ emission values are given for different power ratios. The maximum CO₂ emissions were observed at take off rpm both Jet A1 and safflower biojet. The measured CO₂ concentration gradually increased in parallel with the increase in revolutions due to the enormous amount of air entering the turbine. In taxi and approach cycles, in bio jet application, the CO₂ concentration in the exhaust did not change significantly compared to the value of Jet A. While it varied between 3-15% in taxi and approach periods, this increase was around 30% at full power. Biofuels have more carbon atoms compared to petroleum-derived fuels. As a result of the high number of carbon atoms in biofuels, adding 7.5% safflower methyl ester to Jet A1 caused an increase in CO₂ emissions.

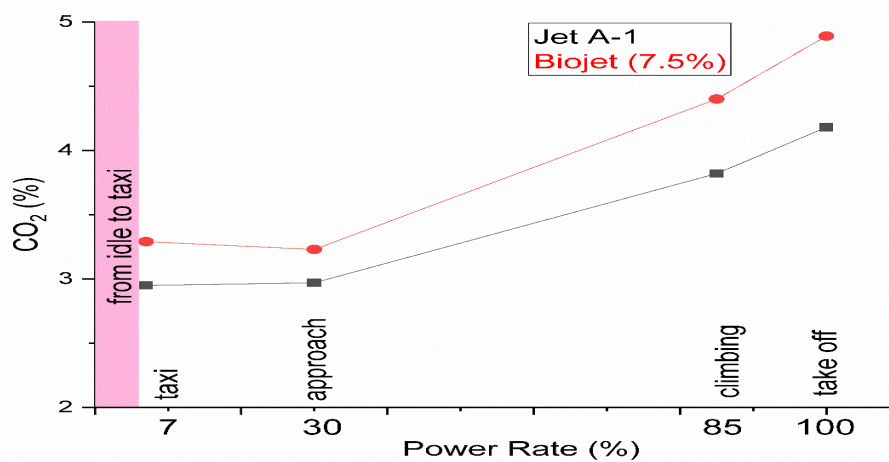


Figure 6. The effect of bio jet at different power ratios on CO₂ emission

With the addition of biofuel, CO emission showed higher values in acceleration and full power conditions, as well as giving values close to the data of Jet A fuel at low speeds. This increase was 45% in the 85% power applied, which is the power given at the climbing of the aircraft. Basically, this increase in CO emissions is due to the different combustion modes between jet fuel and SME-jet fuel blends. This resulted in a more homogeneous and therefore more complete combustion of Jet A1 fuel, resulting in a reduction in CO emissions. The presence of oxygen in the fuel reduces the rate of soot formation and increases the oxidation rate of soot in downstream regions, resulting in higher CO concentrations. In addition, the increase in viscosity because of mixing the biofuel using SME with Jet A1 creates a heterogeneous combustion mode effect since the fuel cannot evaporate completely and increases the droplet size. This negatively affects CO emissions. The graph of CO varying with the thrust forces obtained according to the changed engine revolutions under the same conditions is given in Figure 7.

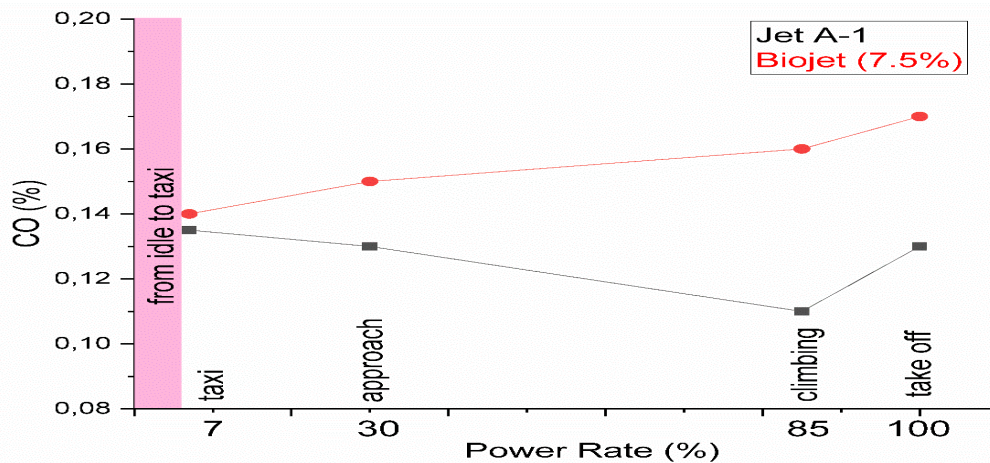


Figure 7. The effect of bio jet at different power ratios on CO emission

As seen in the figure, the CO emission values of the whole biofuel (7.5% vol) - Jet A1 mixture are higher than the pure Jet A1 fuel values. It may be observed that the CO values of biofuel-added fuels are higher than the CO values of conventional fuels under some conditions (El-Zoheiry et al., 2020). This situation can be attributed to both the inability to achieve homogeneous combustion in Jet A1 fuel and the low flame temperature. For this reason, the increase in the exhaust gas temperature under the condition of burning 7.5% biofuel increased the CO ratio especially at high revs.

There are different parameters that affect the production of unburned hydrocarbon, including poor atomization, low combustion rate, fuel-air mixing power, combustion mode (homogeneous or heterogeneous), quenching of combustion products, and the formation of partially large fuel droplets. In addition to other emission parameters, unburned hydrocarbon measurement is required to better understand the combustion of fuel with and without a biofuel blend. Figure 8 shows the HC emission distribution for pure jet A1 fuel and SME/jet A1 bio jet fuel. As seen in Figure 8, while the HC reduction percentage was approximately 34-37% respectively in the taxi and approach powers, this decrease rate increased to 45% in the climbing. In full power mode, a 51% reduction was detected. HC values are compatible with the amount of CO₂. After the taxi revolution, the HC amounts of both fuels decreased. This is due to the decrease in specific fuel consumption (Özçelik, Aydoğan, & Acaroğlu, 2015).

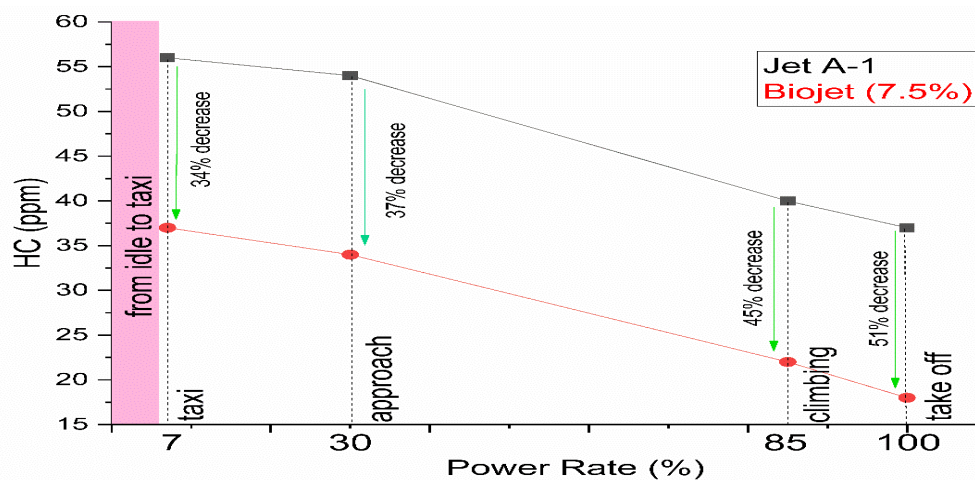


Figure 8. The effect of bio jet at different power ratios on unburned HC emission

CONCLUSIONS

It is clear that the use of petroleum derivative fuels as an energy source for the aviation industry will continue for a long time. For this reason, it is predicted that the use of petroleum alternative fuels even in small amounts will cause great savings and serious positive changes on emissions. With the experimental study, the effects of a biofuel, which can be an alternative to Jet A1, on the performance and emissions have been investigated in the real power ratios of the aircraft. The results obtained can be summarized as follows:

- While the addition of safflower methyl ester-based fuel to the Jet A1 caused a thrust reduction of 4-18% in taxi, approach and climb power rates, this rate suddenly increased to 27% during the takeoff phase. Thus, it appears that the SME fuel addition is usable at part loads.

- With the addition of SME fuel to Jet A1 fuel, TSFC increase was observed in all load values, but the increase in full load condition was 58.1%. This increase remained between 17-22% in taxi and approach powers. This shows that SME bio jet fuel has a reducing effect on thermal efficiency at all loads.

- Although the exhaust gas temperature of the turbojet engine increased slightly with the addition of biofuel, it was observed that this increase was not at a rate that would damage the engine, but the spread of combustion to the exhaust nozzle outlet caused a decrease in efficiency. The temperature increase was 60 degrees only at take off power. There was only an insignificant change of 4 degrees in approach rpm.

- In experiments under partial load, it was observed that the addition of biofuel did not cause a significant increase in CO₂, but a significant increase occurred at full load. However, the negative effect of biofuel on combustion performance resulted in an increase in CO emissions in all load cases. Again, the data in approach power are the closest data to each other with a CO₂ value of 0.26 %.

- As a result of mixing SME biofuel with Jet A1 fuel, there was a significant reduction in unburned HC emissions. It is also stated in the literature that this situation is one of the most important effects of biofuels. The reduction rate was 34% in the taxi state and 51% at full power.

- When all experimental results are examined; for partial load situations, it is predicted that SME biofuel can be successfully added to petroleum-based fuels and reduced fossil-based fuel consumption. However, engine fuel assemblies need to be developed that enable the use of pure Jet A1 in the take-off state at full load.

- Among the many oilseed plants, those that cannot be used for food purposes or whose nutritional value is not considered sufficient can be used as biojet candidates in the future. All of these can be used in aircraft either pure or as blended fuels. In addition, jet engines powered by 100% methyl ester will partially replace kerosene in the near future.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided by Muson Makine Ltd. Şti.

Conflict of Interest Statement

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Akinyemi, O. S., Jiang, L., Hernandez, R., McIntyre, C., & Holmes, W. (2019). Combustion of straight algae oil in a swirl-stabilized burner using a novel twin-fluid injector. *Fuel*, *241*, 176-187.
- Albisinni, F. G. (2016). The Rise of Global Standards: ICAO's Standards and Recommended Practices. *Italian J. Pub. L.*, *8*, 203.
- Allouis, C., Beretta, F., Minutolo, P., Pagliara, R., Sirignano, M., Sgro, L., & D'Anna, A. (2010). Measurements of ultrafine particles from a gas-turbine burning biofuels. *Experimental thermal and fluid science*, *34*(3), 258-261. doi:DOI: 10.1016/J.EXPTHERMFLUSCI.2009.10.034
- Chiaramonti, D., Rizzo, A. M., Spadi, A., Prussi, M., Riccio, G., & Martelli, F. (2013). Exhaust emissions from liquid fuel micro gas turbine fed with diesel oil, biodiesel and vegetable oil. *Applied energy*, *101*, 349-356. doi:DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.01.066
- Chilongola, F., & Ahyudanari, E. (2019). *Aviation and aircraft engine emissions at Juanda International Airport*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Chong, C. T., & Hochgreb, S. (2014). Spray flame structure of rapeseed biodiesel and Jet-A1 fuel. *Fuel*, *115*, 551-558. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.059>
- Corporan, E., Reich, R., Monroig, O., DeWitt, M. J., Larson, V., Aulich, T., . . . Seames, W. (2005). Impacts of biodiesel on pollutant emissions of a JP-8-fueled turbine engine. *Journal of the Air & Waste Management Association*, *55*(7), 940-949. doi:DOI: 10.1080/10473289.2005.10464680
- EL-Zohairy, R. M., Attia, A. S., Huzayyin, A., & EL-Seesy, A. I. (2023). Effect of diethyl ether addition to waste cooking oil biodiesel on the combustion and emission characteristics of a swirl-stabilized premixed flame. *Energy Conversion and Management*, *286*, 117052.
- El-Zoheiry, R. M., EL-Seesy, A. I., Attia, A. M., He, Z., & El-Batsh, H. M. (2020). Combustion and emission characteristics of Jojoba biodiesel-jet A1 mixtures applying a lean premixed pre-vaporized combustion techniques: An experimental investigation. *Renewable Energy*, *162*, 2227-2245. doi:DOI: 10.1016/j.renene.2020.10.031
- Enagi, I. I., Al-Attab, K., & Zainal, Z. (2018). Liquid biofuels utilization for gas turbines: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *90*, 43-55. doi:DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.006
- Gupta, K. K., Rehman, A., & Sarviya, R. (2010). Bio-fuels for the gas turbine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*(9), 2946-2955. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.025>
- Habib, Z., Parthasarathy, R., & Gollahalli, S. (2010). Performance and emission characteristics of biofuel in a small-scale gas turbine engine. *Applied energy*, *87*(5), 1701-1709.
- Hemighaus, G., Boval, T., Bosley, C., Organ, R., Lind, J., Brouette, R., . . . Jones, J. (2006). Alternative jet fuels. *Chevron Corporation. Addendum*, *1*.
- Hespanhol, R. M., de Sá, R. M., & Fortes, J. A. A. S. (2014). Impact of an Emission-Mitigating Action In SÃO PAULO's Congonhas Airport (BRAZIL). *XIII SITRAER – AIR TRANSPORTATION SYMPOSIUM*, *11*.
- Holman, J. P. (2001). *Experimental methods for engineers*.
- Killol, A., Reddy, N., Paruvada, S., & Murugan, S. (2019). Experimental studies of a diesel engine run on biodiesel n-butanol blends. *Renewable Energy*, *135*, 687-700.
- Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, *58*, 36-59. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- Kumar, M., & Karmakar, S. (2020). Combustion characteristics of butanol, butyl butyrate, and Jet A-1 in a swirl-stabilized combustor. *Fuel*, *281*, 118743.
- Kumar, M., Karmakar, S., & Nimesh, V. (2024). Statistical investigation of combustion and emission characteristics of biofuels according to their physical properties: A way to explore suitable alternative fuels. *Fuel*, *358*, 130242.

Lupandin, V., Thamburaj, R., & Nikolayev, A. (2005). *Test results of the OGT2500 gas turbine engine running on alternative fuels: biooil, ethanol, biodiesel and crude oil*. Paper presented at the Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air.

Manigandan, S., Atabani, A., Ponnusamy, V. K., & Gunasekar, P. (2020). Impact of additives in Jet-A fuel blends on combustion, emission and exergetic analysis using a micro-gas turbine engine. *Fuel*, 276, 118104. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118104>

Masiol, M., & Harrison, R. M. (2014). Aircraft engine exhaust emissions and other airport-related contributions to ambient air pollution: A review. *Atmospheric Environment*, 95, 409-455.

Moore, R. H., Thornhill, K. L., Weinzierl, B., Sauer, D., D'Ascoli, E., Kim, J., . . . Beyersdorf, A. J. (2017). Biofuel blending reduces particle emissions from aircraft engines at cruise conditions. *Nature*, 543(7645), 411-415. doi:DOI: 10.1038/nature21420

Nascimento, M. A., Lora, E. S., Corrêa, P. S., Andrade, R. V., Rendon, M. A., Venturini, O. J., & Ramirez, G. A. (2008). Biodiesel fuel in diesel micro-turbine engines: Modelling and experimental evaluation. *Energy*, 33(2), 233-240. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.07.014>

Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 52-68. doi:<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2010.01.003>

Özçelik, A. E., Aydoğan, H., & Acaroğlu, M. (2015). Determining the performance, emission and combustion properties of camelina biodiesel blends. *Energy Conversion and Management*, 96, 47-57.

Pratap Singh, A., & Agarwal, A. K. (2016). Diesoline, diesohol, and diesosene fuelled HCCI engine development. *Journal of Energy Resources Technology*, 138(5), 052212.

Rehan, M., Gardy, J., Demirbas, A., Rashid, U., Budzianowski, W., Pant, D., & Nizami, A. (2018). Waste to biodiesel: A preliminary assessment for Saudi Arabia. *Bioresource technology*, 250, 17-25. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.024>

Sani, R. (2018). *Biorefining of Biomass to Biofuels: Opportunities and Perception*. In: Springer: Berlin/Heidelberg, Germany.

Sarıkoç, S., Ünalın, S., & Örs, İ. (2019). Experimental study of hydrogen addition on waste cooking oil biodiesel-diesel-butanol fuel blends in a DI diesel engine. *BioEnergy Research*, 12, 443-456.

Sundararaj, R. H., Kumar, R. D., Raut, A. K., Sekar, T. C., Pandey, V., Kushari, A., & Puri, S. (2019). Combustion and emission characteristics from biojet fuel blends in a gas turbine combustor. *Energy*, 182, 689-705.

Talero, G., Bayona-Roa, C., Silva, V., Mayorga, M., Pava, J., & Lopez, M. (2020). Biodiesel substitution in a J69 aeronautic turbine engine: An experimental assessment of the effects on energy efficiency, technical performance and emissions. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 40, 100746. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100746>

Tasca, A. L., Cipolla, V., Abu Salem, K., & Puccini, M. (2021). Innovative box-wing aircraft: Emissions and climate change. *Sustainability*, 13(6), 3282.

Wang, Z., Feser, J. S., Lei, T., & Gupta, A. K. (2020). Performance and emissions of camelina oil derived jet fuel blends under distributed combustion condition. *Fuel*, 271, 117685. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117685>

Xue, X., Hui, X., Singh, P., & Sung, C.-J. (2017). Soot formation in non-premixed counterflow flames of conventional and alternative jet fuels. *Fuel*, 210, 343-351.

Yunos, S. N. M. M., Ghafir, M. F. A., & Wahab, A. A. (2017). *Aircraft LTO emissions regulations and implementations at European airports*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.

Živković, S. B., Veljković, M. V., Banković-Ilić, I. B., Krstić, I. M., Konstantinović, S. S., Ilić, S. B., . . . Veljković, V. B. (2017). Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 222-247. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.048>

To Cite: Taş, C. & Kara, R. (2024). Modeling the Impact of Vaccination on Epidemic Disease Variants with Hospitalization: A Case Study for the COVID-19 Pandemic in Turkey. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 390-402.

Modeling the Impact of Vaccination on Epidemic Disease Variants with Hospitalization: A Case Study for the COVID-19 Pandemic in Turkey

Cihan TAŞ¹, Rukiye KARA^{2*}

Highlights:

- Nonlinear Dynamical Systems
- Global and Local Stability Conditions at Equilibrium Points
- Numerical Simulations Based on COVID-19 Variants Data

ABSTRACT:

The stability analysis of an epidemic model that takes into account the impact of vaccination and hospitalization is investigated in this study. Disease-free and endemic equilibrium points are obtained for the stability analysis. The necessary conditions for analyzing local stability at equilibrium points as well as global stability at the disease-free equilibrium point are also defined. Using data from three different periods corresponding to the emergence of three different variants of the COVID-19 outbreak in Turkey, the numerical simulation with graph fitting for the model is also taken into account. The analysis considers the efficacy of vaccination in restricting the virus's spread.

Keywords:

- Epidemic mathematical model
- Equilibrium points
- Stability analysis
- Numerical simulation
- Dynamical systems

¹ Cihan TAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-2670-9427](https://orcid.org/0000-0002-2670-9427)), İstanbul, Türkiye

² Rukiye KARA ([Orcid ID: 0000-0002-7588-8337](https://orcid.org/0000-0002-7588-8337)), Mimar Sinan Fine Arts University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, İstanbul, Türkiye

*Corresponding Author: Rukiye KARA, e-mail: rukiye.kara@msgsu.edu.tr

This study was produced from Cihan Taş's Master's thesis.

INTRODUCTION

The novel coronavirus disease (COVID-19) was first identified on January 13, 2020. The World Health Organization's Technical Report (<https://www.who.int/emergencies/diseases/new-coronavirus-2019>) states that the novel coronavirus's initial symptoms included fever, coughing, and shortness of breath, and that the respiratory system was typically impacted. While the onset of symptoms is 5–6 days from the first infection, the incubation period can vary between 2–14 days. COVID-19 cases, which started to be seen outside of China as of January 2020, were seen for the first time in Turkey on March 10–11, 2020. More than 15 million cases and almost 100,000 fatalities have been reported as a result of COVID-19 in Turkey, according to data published by the Turkish Ministry of Health (<https://covid19.saglik.gov.tr/TR-66935/genel-koronavirus-tablosu.html>). The objective of this work is to mathematically analyze the coronavirus pandemic in Turkey and the spread, persistence, and prevention mechanisms of epidemic diseases via COVID-19-adapted mathematical models with hospitalized variables.

A disease caused by a virus, bacteria, protozoan, or toxin that can pass from one host to another is considered contagious. This transmission can occur through direct physical contact, airborne droplets, water, food, or from mother to newborn. The infected individual may not show symptoms at the early stage of the infection and may develop clinical symptoms later on; this elapsed time is called the incubation period. When infected individuals are included in a susceptible population, the disease spreads throughout the population by means of transmission, and if the number of cases rises above the average in a short period of time, this disease becomes an epidemic. Infected individuals recover from the infection, either by treatment or by the action of the immune system, and acquire varying degrees of immunity. When the number of susceptible individuals decreases, the epidemic slows down or stops—that is, the infection ends. If new susceptible individuals are added to the population through birth or migration, re-infection may occur spread, the epidemic may continue, and the disease may remain in the population for a long time. In this case, the disease is said to be endemic to this population. A pandemic will occur if the disease spreads to many countries and continents (Meltzer et al., 2001; Halloran et al., 2002; Keeling & Eames, 2005).

Despite the rapid spread and lethality of COVID-19, the world is combating this disease with all the means at its disposal. One of the most effective ways to identify and plan ways to fight this virus is through mathematical models. Mathematical models play an important role in predicting the future of the disease and its effects on society. Compartmental models are a very general modeling technique, often applied to the mathematical modeling of infectious diseases. The population is divided into compartments. For example, these compartments can be S (susceptible), I (infected), or R (recovered) for the basic model SIR (Anderson & May, 1991). Individuals in the population can shift between compartments, and labels can be sorted according to the flow order between the compartments. Another epidemic model, SEIR, also has an exposed (E) compartment in addition to the compartments in the SIR model. There are many other epidemic models in the literature that can be taken as a basis, and all these models have been used in the investigation of the transmission of diseases such as tuberculosis, HIV, SARS, and MERS coronaviruses, etc. (Newman, & Girvan 2004; Liu & Zhang, 2011; Sorensen et al., 2012; Rahman et al., 2016; Kim et al., 2021). In 2016, Al-Asouad et al. used the stability analysis of dynamical systems in the analytical examination of mathematical models in the MERS-CoV epidemic and concluded that endemic stability would be ensured by the isolation method to prevent the spread of MERS-CoV. Budhwar and Daniel (2017) used a combination of SEIR and SI

models for humans and mosquitoes, respectively, to investigate the stability of the model generated for malaria. With the COVID-19 epidemic, interest in epidemic mathematical models has increased, and many researchers have considered using epidemic mathematical models to predict the future of the epidemic and its effects on society. The original version of the SEIR model, which is one of the classical models, or the revised version of the model, in which new parameters such as quarantine, hospitalization, and vaccination were added, were used in many COVID-19 studies (He et al., 2020; Ivorra et al., 2020; Ahmed et al., 2021a). In these studies, local or global stability analyses of the models were performed. Bugalia et al. (2020) have developed a new epidemic model for COVID-19, including quarantine and hospitalization. This model consists of compartments that are susceptible individuals, quarantined for isolation, asymptomatic self-quarantined individuals, and asymptomatic individuals. In 2020, Ndairou et al. added the super-spreaders class to mathematical modeling of transmission dynamics in the Chinese province of Wuhan (Ndairou, et al., 2020). Zeb et al. (2020) developed a new model including an isolation class. Moreover, mathematical models incorporating asymptomatic and symptomatic infected compartments were formulated (Biswas et al., 2020; Ahmed et al., 2021b). Ahmad et al. (2021) suggested a new model, consisting of a susceptible class $S(t)$, the healthy (resistive) class $H(t)$, the infected class $I(t)$, and the quarantine class $Q(t)$. In the study of Yavuz et al. (2021), the effect of vaccination on the spread of COVID-19 was examined. In addition to the studies mentioned above, various mathematical models have been developed to understand the dynamics of the spread of COVID-19 disease. Recently, researchers have extensively investigated COVID-19 from different aspects through these new mathematical models. These studies focused on stability theory, numerical simulation, and global local dynamics (Halloran et al., 2002; Iboi et al., 2020; Ivorra et al., 2020; Samui et al., 2020; Singh et al., 2021). This study examines the COVID-19 disease's spread in Turkey using a new extended SEIR-type dynamical model. The model separates the population into compartments for those who are susceptible, exposed, infected, hospitalized, and recovered.

Mahata et al. (2022) developed numerical solution methods for a model system with vaccination strategies using the Adam-Bashforth-Moulton approach. In addition to numerical solutions of vaccination scenarios, the stability of model at equilibrium points with the time delay parameter was also investigated. Ottaviano et al. (2022) examined the stability of a SAIRS-type epidemic model, specifically considering the impact of symptomatic and asymptomatic infected individuals. Fractional-order SEIR-type models and discrete-time epidemic models were used to characterise the dynamics of COVID-19 outbreaks (Paul et al., 2022; Khalaf et al., 2023; Li et al., 2023;). In addition, stability analyses of fractional-order epidemic models were performed for different virus transmissions such as Nipah and Dengue (Baleanu et al., 2023; Gu et al., 2023).

An extended SEIR-type dynamic model is used in this work to look into the COVID-19 disease's spread throughout Turkey. It is critical to investigate more thorough models that take into account many aspects affecting disease transmission in response to a pandemic like COVID-19. Therefore, we provide an epidemiological model that also includes those who must be hospitalized due to a major infection, in addition to the traditional compartments of susceptible, exposed, infected, and recovered individuals. It also allows us to have a better understanding of the potential cost to the healthcare system and the impact of hospitalization rates on outbreak control.

Additionally, we consider data from Turkey that cover three different time periods, each of which is associated with the predominance of a certain COVID-19 variant. We seek to provide a clearer picture of the dynamics of the outbreak and its response to vaccination attempts by including real-world data into our model. We assess the efficacy of vaccination efforts at various pandemic

stages through numerical simulations and sensitivity studies, and we highlight the crucial variables that affect the outbreak's trajectory.

The findings of this study help to clarify the function of vaccination in combating the COVID-19 pandemic and new epidemic diseases, especially in light of newly developing variations and probable modifications in healthcare requirements. This study emphasizes the value of timely and focused vaccination programs to lessen the virus's effects and offers the framework for a well-informed public health strategy to battle COVID-19 and upcoming pandemics.

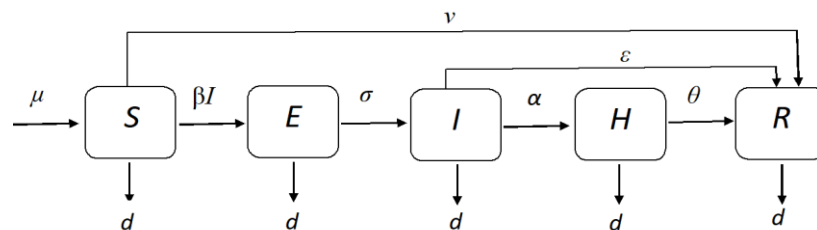


Figure 1: SEIHR model's flow diagram represents the susceptible (S), exposed (E), infected (I), hospitalized (H) and recovered (R) individuals)

MATERIALS AND METHODS

This study is based on the SEIR model to provide a new perspective on the spread of epidemic diseases, by adding a new variable, hospitalisations and a new parameter vaccination. The SEIR model is very important for the dynamic representation of changes over time and the spread of infection, as it also takes into account exposed individuals, which is one of the main components of epidemics. The inclusion of an exposed compartment in the SEIR model allows a more realistic modelling of disease contagion and transmission. This component describes the latent or incubation period that an infected person goes through before transmitting the disease. This means that the person is infected and has the capacity to spread the disease, even if they are not currently symptomatic. This improves the representation of the spread of real world epidemics and helps to develop more effective disease control strategies.

In this section, we describe the methodology and equipment we employed to examine the dynamics of an epidemic model that takes vaccination and hospitalization into account. We outline the information sources, mathematical constructions, and numerical approaches used to examine how vaccination affects the transmission of disease.

Formulation of the model

$N(t)$, representing the total population at a given time, is classified into five groups: susceptible (S), exposed (E), infected (I), hospitalized (H), and recovered (R). It is assumed that the total population $N = S(t) + E(t) + I(t) + H(t) + R(t)$ is constant. By including the hospitalized compartment in the SEIR model, a new model is created that takes into consideration a parameter associated with the vaccination impact. The following system of ordinary differential equations illustrates a SEIR-type deterministic model of COVID-19 transmission in the community:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\bar{S}(t)}{dt} &= \mu N - \beta \bar{I}(t) \frac{\bar{S}(t)}{N} - \nu \bar{S}(t) - d \bar{S}(t) \\
 \frac{d\bar{E}(t)}{dt} &= \beta \bar{I}(t) \frac{\bar{S}(t)}{N} - \sigma \bar{E}(t) - d \bar{E}(t) \\
 \frac{d\bar{I}(t)}{dt} &= \sigma \bar{E}(t) - \alpha \bar{I}(t) - \epsilon \bar{I}(t) - d \bar{I}(t)
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\frac{d\bar{H}(t)}{dt} = \alpha\bar{I}(t) - \theta\bar{H}(t) - d\bar{H}(t)$$

$$\frac{d\bar{R}(t)}{dt} = \theta\bar{H}(t) + \epsilon\bar{I}(t) + \nu\bar{S}(t) - d\bar{R}(t)$$

New variables can be defined using fractions such as $S = \frac{\bar{S}}{N}$, $E = \frac{\bar{E}}{N}$, $I = \frac{\bar{I}}{N}$, $H = \frac{\bar{H}}{N}$, and $R = \frac{\bar{R}}{N}$ in order to normalize the model. The following equations system, with $S + E + I + H + R = 1$, is obtained if we rescale the system (1).

$$\frac{dS}{dt} = \mu - \beta IS - \nu S - dS$$

$$\frac{dE}{dt} = \beta IS - \sigma E - dE$$

$$\frac{dI}{dt} = \sigma E - \alpha I - \epsilon I - dI$$

$$\frac{dH}{dt} = \alpha I - \theta H - dH$$

$$\frac{dR}{dt} = \theta H + \epsilon I + \nu S - dR$$
(2)

where μ and d denote natural human birth and death rates, respectively. The contact rate between susceptible and exposed individuals is represented by β ; ν is the vaccination rate of the susceptible population; σ is the transmission coefficient of exposed to infected populations; α is the rate of transfer of infected individuals to hospitalized individuals; ϵ is the transmission coefficient of infected to the recovered class; θ is the recovery rate of hospitalized individuals. The proposed model's flowchart is presented in Fig. 1. Moreover, system (2) is completed with initial conditions $S(0) = S_0 \geq 0$, $E(0) = E_0 \geq 0$, $I(0) = I_0 \geq 0$, $H(0) = H_0 \geq 0$, $R(0) = R_0 \geq 0$.

Equilibrium points and stability analysis

The disease-free and endemic equilibrium points need to be determined for stability analysis. The equilibrium points of the system can be found by solving the following system:

$$\frac{dS}{dt} = \mu - \beta IS - \nu S - dS = 0$$

$$\frac{dE}{dt} = \beta IS - \sigma E - dE = 0$$

$$\frac{dI}{dt} = \sigma E - \alpha I - \epsilon I - dI = 0$$

$$\frac{dH}{dt} = \alpha I - \theta H - dH = 0$$

$$\frac{dR}{dt} = \theta H + \epsilon I + \nu S - dR = 0$$
(3)

Disease-free equilibrium point

When there is no disease spread and the infected class I is equal to zero, disease-free equilibrium occurs. If system (3) is solved using the $I = 0$ argument, the disease-free equilibrium point E_0 is obtained as follows:

$$E_0(S, E, I, H, R) = (S^0, 0, 0, 0, R^0) = \left(\frac{\mu}{d+\nu}, 0, 0, 0, \frac{\nu\mu}{d(d+\nu)} \right)$$
(4)

The expected number of secondary cases produced by a typical infected individual in an entire susceptible population per unit of time is referred to as the basic reproduction number \mathcal{R}_0 . It is

determined using the matrices with the next-generation method (Diekmann et al., 1990). Based on the system (2), an equation is constructed containing the exposed and infected population classes. According to the definition of \mathcal{R}_0 , the matrices \mathcal{F} and \mathcal{V} , which are the production of the new disease and the disease transition, respectively, for the system (2), are expressed by

$$\mathcal{F} = \begin{bmatrix} \beta IS \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{V} = \begin{bmatrix} (\sigma + d)E \\ -\sigma E + (\alpha + \epsilon + d)I \\ -\alpha I + (\theta + d)H \end{bmatrix}. \quad (5)$$

The Jacobian matrices of \mathcal{F} and \mathcal{V} are computed at disease-free equilibrium (DFE) point and found as

$$F = \begin{bmatrix} 0 & \beta S^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad V = \begin{bmatrix} \sigma + d & 0 & 0 \\ -\sigma & \alpha + \epsilon + d & 0 \\ 0 & -\alpha & \theta + d \end{bmatrix}.$$

It is also necessary to calculate V^{-1} for basic reproduction number.

$$V^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{(\sigma+d)} & 0 & 0 \\ \frac{\sigma}{(\alpha+\epsilon+d)(\sigma+d)} & \frac{1}{(\alpha+\epsilon+d)} & 0 \\ \frac{\sigma\alpha}{(\sigma+d)(\alpha+\epsilon+d)(\theta+d)} & \frac{\alpha}{(\theta+d)(\alpha+\epsilon+d)} & \frac{1}{(\theta+d)} \end{bmatrix}$$

From the definition of reproduction number in next-generation method, it is necessary to compute $D = FV^{-1}$.

$$D = \begin{bmatrix} \frac{\beta\sigma S^0}{(\sigma+d)(\alpha+\epsilon+d)} & \frac{\beta S^0}{(\alpha+\epsilon+d)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

The matrix $D = FV^{-1}$, which is called the next-generation matrix, is a kind of measure of how each class changes multiplicatively to the next generation. This means that the entry (i, k) of the matrix D is the expected number of new infections in compartment i produced by the infected individual initially introduced into compartment k . Consider an eigenvector, \mathbf{Y} , which is also a vector of infected classes. The eigenvector equation $D\mathbf{Y} = \lambda\mathbf{Y}$ is used to determine the changes in the quantity of \mathbf{Y} , which is composed of infected classes, at the equilibrium point, where λ indicates eigenvalues. Since \mathbf{Y} represents the infected classes, if $|\lambda| < 1$, \mathbf{Y} will decrease, indicating that the infection will disappear. However, if $|\lambda| > 1$, the disease is spreading. If there is an eigenvalue with an absolute value greater than 1, it can be used to determine whether the disease is spreading. This means that we only need to analyse the dominant eigenvalue, or the eigenvalue with the largest absolute value. Thus, the dominant eigenvalue of $\rho(FV^{-1})$ provides the characteristics we need in the basic reproduction number (Castillo-Garsow et al., 2020).

To find the largest eigenvalues of FV^{-1} , the corresponding matrix is considered.

$$\begin{bmatrix} \frac{\beta\sigma S^0}{(\sigma+d)(\alpha+\epsilon+d)} - \lambda & \frac{\beta S^0}{(\alpha+\epsilon+d)} & 0 \\ 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda \end{bmatrix}$$

The spectral radius of the next generation matrix $\rho(FV^{-1})$ is the basic reproduction number, seen as below.

$$\mathcal{R}_0 = \frac{\sigma\beta S^0}{(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)} \quad (6)$$

The local and global stability of system (2) at DFE point E_0 are demonstrated by the following theorems.

Theorem 1. If $\mathcal{R}_0 < 1$, the system (2) is locally asymptotically stable at the DFE point E_0 .

PROOF. To find the stability of the model, the Jacobian matrix must be evaluated. The Jacobian matrix at DFE point $(S^0, 0, 0, 0, R^0)$ is presented as follows.

$$J(E_0) = \begin{bmatrix} -d & 0 & -\beta S^0 & 0 & \gamma \\ 0 & -\sigma - d & \beta S^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & -\alpha - d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & -\theta - d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \theta & -\gamma - d \end{bmatrix} \quad (7)$$

Characteristic equation of corresponding Jacobian matrix $J(E_0)$ is

$$(-d - \lambda)(-\theta - d - \lambda)(-d - v - \lambda) \left[(-\sigma - d - \lambda)(-\alpha - \epsilon - d - \lambda) - \frac{\sigma\beta\mu}{d+v} \right]. \quad (8)$$

While the three eigenvalues are obtained directly from the above equation $\lambda_1 = -d$, $\lambda_2 = -(\theta + d)$, $\lambda_3 = -(d + v)$, the Routh–Hurwitz criterion for the sign of the real parts of the other two eigenvalues λ_4 and λ_5 is used (Marghitu, 2001). The following characteristic equation, representing the remaining part of the $\det(J(E_0) - \lambda I)$ in Eq. (8) obtained from the Jacobian matrix, is considered as Routh–Hurwitz criterion for second order polynomials: $\lambda^2 + a\lambda + b = 0$ where $a = \alpha + \epsilon + \sigma + 2d > 0$ and $b = (\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)(1 - \mathcal{R}_0)$.

If $\mathcal{R}_0 < 1$, then it is seen that $b > 0$. Therefore, the Routh–Hurwitz criterion, $a > 0$ and $b > 0$, can be verified and it is concluded that other two eigenvalues have negative real part (Marghitu, 2001).

Hence, if $\mathcal{R}_0 < 1$, the system (2) is locally asymptotically stable at the DFE point E_0 .

Theorem 2. If $\mathcal{R}_0 < 1$, the system (2) is globally asymptotically stable at DFE point E_0 .

PROOF. To prove the global stability of the system (2) at DFE point E_0 , the Lyapunov function given in (9) is considered.

$$L = S - S^0 - S^0 \ln \frac{S}{S^0} + \frac{\sigma}{(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)} E + \frac{1}{(\alpha + \epsilon + d)} I \quad (9)$$

It is obvious that $L(E_0) = 0$. The derivative of L with respect to time is found by

$$L' = S' - S^0 \frac{S'}{S} + \frac{\sigma}{(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)} E' + \frac{1}{(\alpha + \epsilon + d)} I'. \quad (10)$$

If the derivatives S' , E' and I' are substituted, we get

$$L' = \left(1 - \frac{S^0}{S}\right) (\mu - \beta IS - vS - dS) + \frac{\sigma}{(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)} (\beta IS - \sigma E - dE) + \frac{1}{(\alpha + \epsilon + d)} (\sigma E - \alpha I - \epsilon I - dI).$$

After rearranging the above equation, we have

$$\begin{aligned} L' &= -S(v + d) \left(1 - \frac{S^0}{S}\right) \left(1 - \frac{S^0}{S} + \frac{\beta I}{v + d}\right) + I(\mathcal{R}_0 - 1) - \frac{\sigma E}{\alpha + \epsilon + d} + \frac{\sigma E}{\alpha + \epsilon + d} \\ &\leq -S(v + d) \left(1 - \frac{S^0}{S}\right)^2 + I(\mathcal{R}_0 - 1). \end{aligned} \quad (12)$$

We obtain from the Eq. (12) that if $\mathcal{R}_0 < 1$, this means that $L' < 0$ and the system is globally asymptotically stable at the DFE point.

Endemic equilibrium point

The system (3) is solved without the assumption of $I = 0$ for the endemic equilibrium point denoted by $E_* = (S^*, E^*, I^*, H^*, R^*)$.

$$\mu - \beta I^* S^* - \nu S^* - d S^* = 0$$

$$\beta I^* S^* - \sigma E^* - d E^* = 0$$

$$\sigma E^* - \alpha I^* - \epsilon I^* - d I^* = 0 \quad (13)$$

$$\alpha I^* - \theta H^* - d H^* = 0$$

$$\theta H^* + \epsilon I^* + \nu S^* - d R^* = 0$$

From the third and fourth equation of (13), we obtain

$$E^* = \frac{\alpha + \epsilon + d}{\sigma} I^*, \quad H^* = \frac{\alpha}{\theta + d} I^* \quad (14)$$

Inserting E^* in the second equation of (13), we get

$$S^* = \frac{(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)}{\beta \sigma}. \quad (15)$$

Substituting H^* , E^* and S^* in the last equation of (13), yields

$$R^* = \left(\frac{\theta \alpha}{d(\theta + d)} + \frac{\epsilon}{d} \right) I^* + \frac{\nu(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)}{d\beta \sigma}. \quad (16)$$

Using S^* in the first equation of the system (13), we get I^* as

$$I^* = \frac{d+\nu}{\beta} \left(\frac{\beta \mu \sigma}{(d+\nu)(\sigma+d)(\alpha+\epsilon+d)} - 1 \right) = \frac{d+\nu}{\beta} (\mathcal{R}_0 - 1). \quad (17)$$

Thus, we conclude with the following theorem.

Theorem 3. The endemic equilibrium point E_* of the system (2) is locally asymptotically stable if $\mathcal{R}_0 \geq 1$.

PROOF. Stability analysis is performed by finding the eigenvalues at the endemic equilibrium point E_* using the Jacobian matrix. It is obvious that if $\mathcal{R}_0 \geq 1$, then E_* exists and is positive.

The characteristic polynomial of the Jacobian matrix at E_* is given by $\det(J(E_*) - \lambda I)$ where λ is the eigenvalue and I is the identity matrix

$$\begin{vmatrix} -\beta I^* - d - \nu - \lambda & 0 & -\beta S^* & 0 & 0 \\ \beta I^* & -\sigma - d - \lambda & \beta S^* & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & -\alpha - \epsilon - d - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & -\theta - d - \lambda & 0 \\ \nu & 0 & \epsilon & 0 & -d - \lambda \end{vmatrix}.$$

Substituting the I^* and S^* and solving for λ , we obtain

$$\det(J(E_*) - \lambda I) = (-d - \lambda)(-\theta - d - \lambda)[\lambda^3 + a\lambda^2 + b\lambda + c] \quad (18)$$

where

$$a = (d + \nu)\mathcal{R}_0 + \sigma + \alpha + \epsilon + 2d$$

$$b = (d + \nu)(\sigma + \alpha + \epsilon + 2d)\mathcal{R}_0$$

$$c = (d + \nu)(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)(\mathcal{R}_0 - 1)$$

It is seen from the equation (18) that the first two eigenvalues are $\lambda_1 = -d$ and $\lambda_2 = -(\theta + d)$. The other eigenvalues are the roots of the characteristic equation given by P in Eq. (19).

$$P = \lambda^3 + a\lambda^2 + b\lambda + c = 0 \quad (19)$$

The Routh-Hurwitz criterion for the characteristic polynomial is used to interpret the signs of the real parts of the roots. The roots of the characteristic equation have a negative real part if and only if $a > 0$, $b > 0$, and $0 < c < ab$. It is clear that $a, b > 0$. Moreover, $c > 0$ when $\mathcal{R}_0 > 1$. It is necessary to show $ab - c > 0$. Calculating and simplifying $ab - c$, we have

$$ab - c = (d + \nu)^2 \mathcal{R}_0^2 (\alpha + \sigma + \epsilon + 2d) + (d + \nu) \mathcal{R}_0 (\alpha + \sigma + \epsilon + 2d)^2 - \sigma \beta \mu + (d + \nu)(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d). \quad (20)$$

From the $\mathcal{R}_0 > 1$ condition and expression of \mathcal{R}_0 , we have $\sigma \beta \mu > (d + \nu)(\sigma + d)(\alpha + \epsilon + d)$. Hence, as seen from Eq. (20), if $\mathcal{R}_0 > 1$, then $ab - c > 0$, which means that all roots of the characteristic polynomial (19) have negative real parts. Therefore, system (2) is locally asymptotically stable if $\mathcal{R}_0 > 1$.

Numerical simulation

In addition to mathematical modeling, determining whether this model works with actual data is essential to the validity of the model. Data can be compared with numerical solution results using a curve fitting approach. The parameters of the system are adjusted to fit the data collected within a certain time period, within a margin of relatively small error. To determine the dispersion of data points in regression analysis, the sum of squares is a statistical method that is generally regarded as reliable. The function that best fits the data is determined mathematically using the sum of squares.

In this section, we use the nonlinear curve fitting strategy to obtain the unknown parameters of the proposed model listed in Table 1. The objective of the graph fitting procedure is to define the residual sum of squares (RSS) as

$$RSS = \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2$$

where y_i represents i th value of the given data and $f(x_i)$ is the predicted value from the solution of the model. The error rate was computed as the sum of squares of the differences between the model solutions $f(x_i)$ and the data y_i . The MATLAB programming language was used to insert the dynamic system solution curve into the data with a minimum of error as the selected parameter values changed.

Data was collected between March 24 and July 1, 2020, which coincides with the beginning of the COVID-19 pandemic; between July 22 and October 29, 2021, when the Delta variant predominated; and between February 7 and March 29, 2022, when the Omicron form predominated. The number of cases and the model's numerical results were compared to the data, which was acquired from the Turkey Ministry of Health's website. For the SEIHR model, a graph was inserted into the data with the parameters σ , α , ν and d . The fitted values of these parameters for three cases are given in Table 2. The graphs drawn with fitted values are seen in Figures 2, 3, and 4. The black solid line in these figures represents the model's best-fit curve, whereas the solid red circles show the real COVID-19 cases.

Table 1. Estimated and best fitted values of the parameters used in the proposed COVID-19 model

Parameters	Numerical value
μ	0.2
β	2.5
ϵ	0.7
θ	0.1
σ	fitted
α	fitted
ν	fitted
d	fitted

Table 2. Best fitted values of the parameters used in the proposed COVID-19 model after the graph fitting procedure

Parameters	24.03-01.07 2020	22.07-29.10 2021	07.02-29.03 2022
σ	0.278	0.06	0.076
α	1.22	1.66	0.112
ν	0.275	0.04	1.94
d	0.008	0.06	0.015

RESULTS AND DISCUSSION

The purpose of this study was to construct a mathematical model describing the dynamics of COVID-19. While developing this model, the frequently used mathematical epidemiology literature was taken into account. Moreover, by including the hospitalized variable $H(t)$ and the vaccination parameter ν , the variation in the number of hospitalizations and the effectiveness of vaccination were reviewed.

A stability analysis was performed on the model. In the case of $\mathcal{R}_0 < 1$, the global and local asymptotical stability analyses are confirmed for the disease-free equilibrium point E_0 . Furthermore, the endemic equilibrium point E_* is locally asymptotically stable for $\mathcal{R}_0 > 1$.

Since COVID-19 has been around for four years, the virus has undergone mutations, and variants have evolved over time. Some variants of COVID-19, such as Delta and Omicron, are more likely to spread among humans, and even though the Omicron variant is less severe than Delta, it is still dangerous, especially for those who have not received the COVID-19 vaccine. In addition to that, they also have much higher rates of reproduction at baseline. In this study, these two variants are discussed as well as the original COVID-19 virus. The values of α , σ , ν , and d variables were estimated using the graphical fit method during the periods when these two variants were dominant. The values obtained are given in Table 2. Vaccination appears to have had a positive impact on survival during the periods where Delta and Omicron variants were dominant. It is also seen from this table that as the vaccination rate increased for these highly contagious variants, the rate of hospitalization decreased.

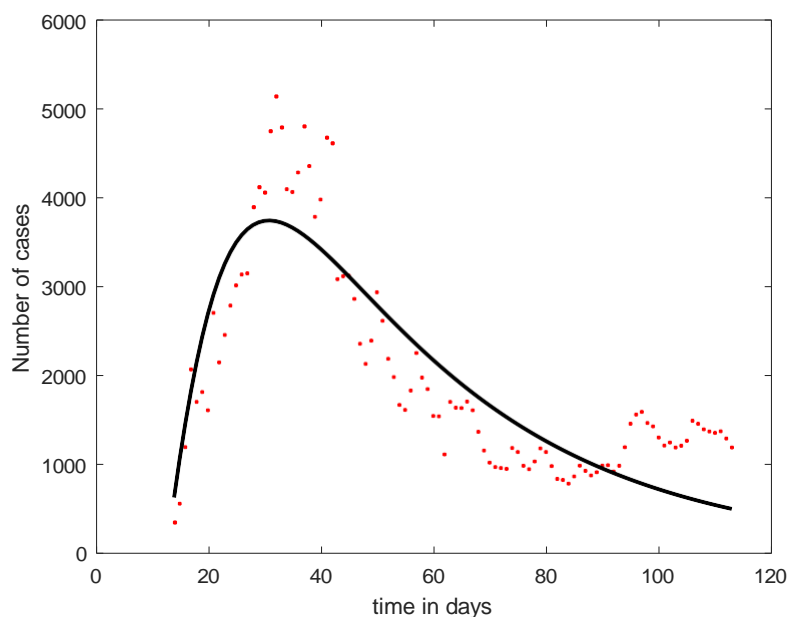


Figure 2: Comparison of our SEIHR model (black solid curve) after performing curve fitting method to the Daily COVID-19 cases (red filled circles) time series in Turkey from March 24 to July 1, 2020, when the original COVID-19 predominates

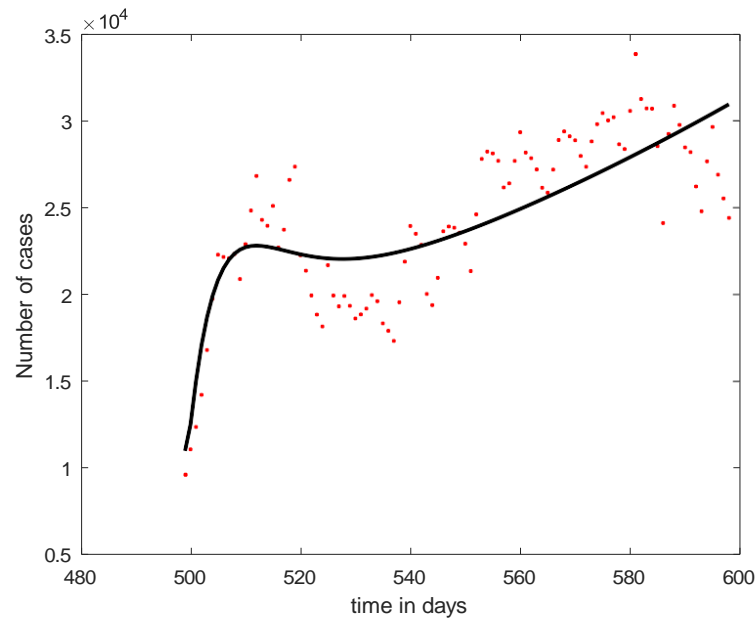


Figure 3: Comparison of our SEIHR model (black solid curve) after performing curve fitting method to the daily COVID-19 cases (red filled circles) time series in Turkey from 22 July to October 29, 2021, when the delta variant predominates

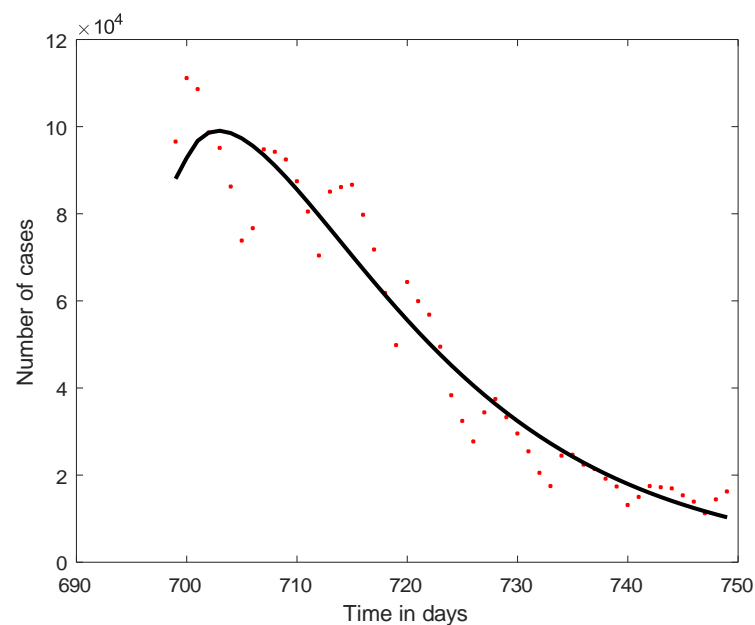


Figure 4: Comparison of our SEIHR model (black solid curve) after performing curve fitting method to the daily COVID-19 cases (red filled circles) time series in Turkey from February 07 to March 29, 2022, when the omicron variant predominates

CONCLUSION

In this study, we conducted a comprehensive stability analysis of an epidemic model that incorporates vaccination and hospitalization dynamics. We obtained both disease-free and endemic equilibrium points, which serve as key reference points for our stability analysis.

We rigorously developed local stability conditions for these equilibrium points and looked into the overall stability of the disease-free equilibrium point.

We used data from Turkey, representing three unique times corresponding to the emergence of different forms of the COVID-19 virus, to further validate our model and evaluate its applicability in the real world. We included this data into our model through numerical simulations and graph fitting to assess the model's effectiveness in actual-world circumstances.

Our results support the effectiveness of vaccination strategies and provide important information for the control of an epidemic outbreak. Future studies will focus on investigating the global stability of the present model at the endemic equilibrium point and confirming its reliability under different initial conditions and parameter values. In addition, we plan to consider the effects of time delays in the model structure, namely those corresponding to the incubation period of the virus. By taking this into account, we can better understand pandemic dynamics and predict and stop the spread of infectious diseases such as COVID-19.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Scientific Research Projects (BAP) Coordination Unit of Mimar Sinan Fine Arts University. Project No. 2021/17

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Ahmad, S., Owyed, S., Abdel-Aty, A. H., Mahmoud, E. E., Shah, K., & Alrabaiah, H. (2021). Mathematical analysis of COVID-19 via new mathematical model. *Chaos, Solitons & Fractals*, 143, 110585.
- Ahmed, N., Elsonbaty, A., Raza, A., Rafiq, M., & Adel, W. (2021a). Numerical simulation and stability analysis of a novel reaction–diffusion COVID-19 model. *Nonlinear Dynamics*, 106, 1293-1310.
- Ahmed, I., Modu, G. U., Yusuf, A., Kumam, P., & Yusuf, I. (2021b). A mathematical model of Coronavirus Disease (COVID-19) containing asymptomatic and symptomatic classes. *Results in physics*, 21, 103776.
- Al-Asuoad, N., Rong, L., Alaswad, S., & Shillor, M. (2016). Mathematical model and simulations of MERS outbreak: Predictions and implications for control measures. *Biomath*, 5(2), ID-1612141.
- Anderson, R. M., & May, R. M. (1991). *Infectious diseases of humans: dynamics and control*. Oxford university press.
- Baleanu, D., Shekari, P., Torkzadeh, L., Ranjbar, H., Jajarmi, A., & Nouri, K. (2023). Stability analysis and system properties of Nipah virus transmission: A fractional calculus case study. *Chaos, Solitons & Fractals*, 166, 112990.
- Biswas, S. K., Ghosh, J. K., Sarkar, S., & Ghosh, U. (2020). COVID-19 pandemic in India: a mathematical model study. *Nonlinear dynamics*, 102, 537-553.
- Budhwar, N., & Daniel, S. (2017). Stability analysis of a human-mosquito model of malaria with infective immigrants. *International Journal of Mathematical and Computational Sciences*, 11(2), 85-89.
- Bugalia, S., Bajiya, V. P., Tripathi, J. P., Li, M. T., & Sun, G. Q. (2020). Mathematical modeling of COVID-19 transmission: the roles of intervention strategies and lockdown. *Math. Biosci. Eng*, 17(5), 5961-5986.
- Castillo-Garsow, C. W., & Castillo-Chavez, C. (2020). A Tour of the Basic Reproductive Number and the Next Generation of Researchers. An Introduction to Undergraduate Research in Computational and Mathematical Biology: *From Birdsongs to Viscosities*, 87–124.
- Diekmann, O., Heesterbeek, J. A. P., & Metz, J. A. (1990). On the definition and the computation of the basic reproduction ratio R_0 in models for infectious diseases in heterogeneous populations. *Journal of mathematical biology*, 28, 365-382.
- Gu, Y., Khan, M., Zarin, R., Khan, A., Yusuf, A., & Humphries, U. W. (2023). Mathematical analysis of a new nonlinear dengue epidemic model via deterministic and fractional approach. *Alexandria Engineering Journal*, 67, 1-21.
- Halloran, M. E., Longini Jr, I. M., Nizam, A., & Yang, Y. (2002). Containing bioterrorist smallpox. *Science*, 298(5597), 1428-1432.

- He, S., Peng, Y., & Sun, K. (2020). SEIR modeling of the COVID-19 and its dynamics. *Nonlinear dynamics*, 101, 1667-1680.
- Iboi, E., Sharomi, O. O., Ngonghala, C., & Gumel, A. B. (2020). Mathematical modeling and analysis of COVID-19 pandemic in Nigeria. medRxiv. Preprint posted online July, 31.
- Ivorra, B., Ferrández, M. R., Vela-Pérez, M., & Ramos, A. M. (2020). Mathematical modeling of the spread of the coronavirus disease 2019 (COVID-19) taking into account the undetected infections. The case of China. *Communications in nonlinear science and numerical simulation*, 88, 105303.
- Keeling, M. J., & Eames, K. T. (2005). Networks and epidemic models. *Journal of the royal society interface*, 2(4), 295-307.
- Khalaf, S. L., Kadhim, M. S., & Khudair, A. R. (2023). Studying of COVID-19 fractional model: Stability analysis. *Partial Differential Equations in Applied Mathematics*, 7, 100470.
- Kim, K. S., Ejima, K., Iwanami, S., Fujita, Y., Ohashi, H., Koizumi, Y., ... & Iwami, S. (2021). A quantitative model used to compare within-host SARS-CoV-2, MERS-CoV, and SARS-CoV dynamics provides insights into the pathogenesis and treatment of SARS-CoV-2. *PLoS biology*, 19(3), e3001128.
- Li, B., & Eskandari, Z. (2023). Dynamical analysis of a discrete-time SIR epidemic model. *Journal of the Franklin Institute*, 360(12), 7989-8007
- Liu, J., & Zhang, T. (2011). Global stability for a tuberculosis model. *Mathematical and Computer Modelling*, 54(1-2), 836-845.
- Mahata, A., Paul, S., Mukherjee, S., & Roy, B. (2022). Stability analysis and Hopf bifurcation in fractional order SEIRV epidemic model with a time delay in infected individuals. *Partial Differential Equations in Applied Mathematics*, 5, 100282.
- Marghitu, D. B. (2001). Mechanical engineer's handbook. Elsevier.
- Meltzer, M. I., Damon, I., LeDuc, J. W., & Millar, J. D. (2001). Modeling potential responses to smallpox as a bioterrorist weapon. *Emerging infectious diseases*, 7(6), 959.
- Ndaïrou, F., Area, I., Nieto, J. J., & Torres, D. F. (2020). Mathematical modeling of COVID-19 transmission dynamics with a case study of Wuhan. *Chaos, Solitons & Fractals*, 135, 109846.
- Newman, M. E., & Girvan, M. (2004). Finding and evaluating community structure in networks. *Physical review E*, 69(2), 026113.
- Ottaviano, S., Sensi, M., & Sottile, S. (2022). Global stability of SAIRS epidemic models. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 65, 103501.
- Rahman, S. A., Vaidya, N. K., & Zou, X. (2016). Impact of early treatment programs on HIV epidemics: an immunity-based mathematical model. *Mathematical biosciences*, 280, 38-49.
- Paul, S., Mahata, A., Mukherjee, S., & Roy, B. (2022). Dynamics of SIQR epidemic model with fractional order derivative. *Partial Differential Equations in Applied Mathematics*, 5, 100216.
- Samui, P., Mondal, J., & Khajanchi, S. (2020). A mathematical model for COVID-19 transmission dynamics with a case study of India. *Chaos, Solitons & Fractals*, 140, 110173.
- Singh, H., Srivastava, H. M., Hammouch, Z., & Nisar, K. S. (2021). Numerical simulation and stability analysis for the fractional-order dynamics of COVID-19. *Results in physics*, 20, 103722.
- Sorensen, S. W., Sansom, S. L., Brooks, J. T., Marks, G., Begier, E. M., Buchacz, K., ... & Kilmarx, P. H. (2012). A mathematical model of comprehensive test-and-treat services and HIV incidence among men who have sex with men in the United States. *PloS one*, 7(2), e29098.
- Yavuz, M., Coşar, F. Ö., Günay, F., & Özdemir, F. N. (2021). A new mathematical modeling of the COVID-19 pandemic including the vaccination campaign. *Open Journal of Modelling and Simulation*, 9(3), 299-321.
- Zeb, A., Alzahrani, E., Erturk, V. S., & Zaman, G. (2020). Mathematical model for coronavirus disease 2019 (COVID-19) containing isolation class. *BioMed research international*, 2020.

Atf İçin: Taşdemir, M. (2024). Deniz Yosunu (Ecklonia Maxima) Katkılı Polipropilen Kompozitinin Mekanik, Tribolojik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 403-411.

To Cite: Taşdemir, M. (2024). Investigation of Mechanical, Tribological and Microstructural Properties of Seaweed (Ecklonia Maxima) Added Polypropylene Composite. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 403-411.

Deniz Yosunu (Ecklonia Maxima) Katkılı Polipropilen Kompozitinin Mekanik, Tribolojik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Münir TAŞDEMİR*

Öne Çıkanlar:

- Polimer Kompozit
- Fiziksel Özellikler
- Deniz yosunu

Anahtar Kelimeler:

- Polipropilen
- Bio kompozit
- Deniz yosunu
- Ecklonia maxima
- Aşınma
- Sürtünme

ÖZET:

Bu çalışmada, polipropilen içerisine değişik oranlarda deniz yosunu (ecklonia maxima) tozları katılarak biopolimer kompozitleri üretilmiştir. Dolayısıyla deniz yosunu tozlarının polipropilene eklenmesi ile bazı mekanik ve fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Yosun tozları polipropilen içerisine % 10, 20 ve 30 oranlarında katılarak çift vidalı ekstruderde karıştırılmış ve granül halinde üretilmiştir. Ayrıca biokompozit içerisine uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılı polipropilen %5 oranında (MAPP) eklenmiş ve etkisi incelenmiştir. Ekstrüzyon makinesinde elde edilen granüller kurutulmuş ve enjeksiyon makinesinde standartlara uygun şekilde test numuneleri basılmıştır. Elde edilen biopolimer kompozitinin yoğunluk, su emme oranı, aşınma oranı, statik-dinamik sürtünme katsayısı ve morfolojik yapısı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yosun ilavesinin artışıyla yoğunluk ve sürtünme katsayısı değerlerinde düşüş buna karşılık su emme oranı ve aşınma oranı değerlerinde ise artış tespit edilmiştir. Çekilen mikroyapı fotoğraflarından maleik anhidrit ilavesi ile adhezyonunun da olduğu belirlenmiştir.

Investigation of Mechanical, Tribological and Microstructural Properties of Seaweed (Ecklonia Maxima) Added Polypropylene Composite

Highlights:

- Polymer Composite
- Physical properties
- Sea weed

Keywords:

- Polypropylene
- Bio composites
- Sea weed
- Ecklonia maxima
- Wear
- Friction

ABSTRACT:

In this study, polymer biocomposites were produced by adding seaweed powders (ecklonia maxima) in different proportions into polypropylene. Therefore, the changes in some mechanical and physical properties of seaweed powders with the addition of polypropylene were investigated. Seaweed powders were added to polypropylene at the rates of 10, 20 and 30%, mixed in a twin screw extruder and produced as granules. In addition, maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) at the rates of 5% was added to the biocomposite as a compatibilizer and its effect was investigated. The granules obtained in the extruder were dried and the test samples were moulded in the injection machine in accordance with the standards. Density, water absorption rate, wear rate, static-dynamic friction coefficient and morphological structure of the obtained biopolymer composite were investigated. According to the results obtained, with the increase in seaweed addition, a decrease in density and friction coefficient values was detected, while an increase in water absorption rate and wear rate values was detected. From the microstructure photographs taken, it was determined that there was adhesion with the addition of maleic anhydride.

Münir TAŞDEMİR ([Orcid ID: 0000-0001-8635-7251](https://orcid.org/0000-0001-8635-7251)), Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl. İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Münir TAŞDEMİR, e-mail: munir@marmara.edu.tr

GİRİŞ

Doğal lignoselülozik lifler yenilenebilir, tamamen veya kısmen geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerdir. Son yıllarda keten, pamuk, yosun, kenevir veya ağaç lifi gibi selülozik malzemeler polimerlerde biyodolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu tür kompozit malzemelerin kullanım sonrasında imha edilmesi gerekmektedir. Bu durum doğal, sürdürülebilir, biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir kaynakların kullanımına olan talebi arttırdı (Joshi ve ark., 2004; Bodors ve ark., 2007; Mydul ve ark., 2007; Gomes ve ark., 2007; Sui ve ark., 2009).

Polipropilen üstün mekanik, kimyasal ve kalıplama özelliklerine sahip olması sebebiyle endüstride birçok uygulamada kullanılan bir termoplastik malzemedir. Doğal elyaflı kompozitler, bir matris ve bir takviyeden oluşan, elyafların doğal olduğu, yani esas olarak selülozdan oluşan malzemelerdir. Kenevir, jüt, keten, sisal, muz, algler, mısır kabuğu vb. bu doğal liflerden bazılarıdır (Hatta ve ark., 2008; Ndazi ve ark., 2008, Shahril ve ark., 2008).

Literatürde çok farklı polimer/doğal elyaf biyokompozitleri çalışılmış ve maleik anhidrit aşılı polipropilen veya farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak polimer/dolgu arasındaki adhezyonun artırılması sağlanmıştır (Sreekumar ve ark., 2008; Silva ve ark., 2009; Shigha ve ark., 2009; Ayrılmış ve ark., 2017; Gümüş ve ark., 2019; Gümüş ve ark., 2022).

Örneğin Lixing Luan ve arkadaşları (2010) yapmış oldukları bir çalışmada polipropilen (PP) içerisine dolgu maddesi olarak %20-40 oranları arasında deniz yosunu (*ascophyllum nodosum*, Shetland adası/İngiltere) eklemiştir. Matris ve deniz yosunu arasındaki uyumluluğu artırmak için de uyumlaştırıcı olarak %2.5 oranında maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP) katmışlardır. Çalışma sonucunda PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin mekanik özellikleri, kristalleşme davranışları ve dinamik-mekanik performansları incelenmiştir. Örneğin polipropilene eklenen yosun oranının artmasıyla elastiklik modül değerinin saf polipropilende 1500 MPa'dan %40 yosun ilavesinde 1900 MPa'ya çıktığını belirlemiştir. Buna karşılık saf polipropilenin çekme mukavemeti değeri 22 MPa iken %40 yosun ilavesinde bu değer 17 MPa'ya düştüğünü rapor etmişlerdir.

Bir başka çalışmada N Jaya Chitra (2012) Keelakarai/Hindistan bölgesinden topladıkları deniz yosununu %10, 20 ve 30 oranlarında polipropilen içerisine katarak bir polimer kompoziti elde etmişlerdir. Polipropilen içerisindeki yosun oranının artmasıyla çekme mukavemeti ve kopma uzama değerlerinin düştüğünü buna karşılık elastiklik modül değerinin %10 ve 20 yosun ilaveli grupta attığını fakat oranın %30'a çıkmasıyla düştüğünü belirlemiştir.

Lignoselülozik biyokompozitlerin ısıl özellikleri de büyük önem taşımaktadır. Literatürde doğal lifler sayesinde polimer matrisin kristalliğinin önemli ölçüde arttırdığı rapor edilmiştir (Karupiah ve ark., 2008; Bruck ve ark., 2010; Zhenhua ve ark., 2012; Taşdemir ve ark., 2014; Taşdemir ve ark., 2015; Taşdemir ve ark., 2016; Taşdemir ve ark., 2019).

Bu çalışmada, polipropilen içerisine değişik oranlarda deniz yosunu tozları (*Ecklonia Maxima*-Cape Town/Güney Afrika) katılarak polimer kompozitleri üretilmiş ve bu yosun tozlarının polipropilene eklenmesi ile bazı mekanik, tribolojik ve mikroyapısal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Yosun tozları polipropilen içerisine % 10, 20 ve 30 oranlarında katılarak çift vidalı ekstruderde harmanlanmış ve granül halinde üretilmiştir. Daha sonra bu granüller kurutulmuş ve enjeksiyon makinesinde standartlara uygun şekilde test numuneleri basılmıştır. Elde edilen polimer kompozitinin yoğunluk, su emme oranı, aşınma oranı, statik-dinamik sürtünme katsayısı ve morfolojik yapısı incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Bu deneysel çalışmada yedi farklı ürün grubu hazırlanmıştır. Polipropilen/yosun/maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP/yosun/MAPP) polimer kompozitine ait karışım oranları Tablo 1’de verilmiştir. Bu çalışmada Lyondell Basell’in Moblen EP 3307 koduyla ürettiği polipropilen kullanılmıştır. PP’nin yoğunluğu 0.9080 g/cm^3 , erime akış indeksi değeri 15 g/10 dak ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg) ve ısıl çarpılma sıcaklığı değeri ise $95.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ’dir (0.45 MPa).

Literatürde *Ecklonia maxima* olarak adlandırılan deniz yosunu Cape Town/Güney Afrika sahillerinden toplanmıştır. Ticari ismi Bondyram 1001 CN olan MAPP, Polyram Plastic Industries LTD şirketinin ürettiği üründür. Yoğunluğu 0.90 g/cm^3 , MFI değeri 100 g/10 dak ($190 \text{ }^\circ\text{C}$ - 2.16 kg) ve erime sıcaklığı ise 160°C ’dir.

Çizelge 1. PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin karışım oranları

Gruplar	PP (%)	Yosun (%)	MAPP (%)
1	100	-	-
2	90	10	-
3	80	20	-
4	70	30	-
5	85	10	5
6	75	20	5
7	65	30	5

Numune Hazırlama

Öncelikle deniz yosunları üzerlerindeki kir ve kumlardan arındırılması için su ile yıkanmıştır. Yıkanan yosun klasik kurutma fırınında 105°C de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan yosun parçaları çekiç ile kırılarak kaba taneli şekle getirilmiştir. Daha sonra bu kırılmış parçalar Siemens marka öğütücüde öğütülerek partikül boyutları $30\text{-}250 \mu\text{m}$ aralığına indirilmiştir. Aşağıda Şekil 1’de yosunun toz formuna getirilme aşamaları verilmiştir. Toz haline getirilmiş yosun polipropilen matris ile karıştırılmadan önce Yamato ADP-31 model (Yamato/VWR Scientific Products, Japan) etüvde $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de 12 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 1. Yosunun toz formuna getirilmesi

Daha sonra tüm malzemeler ekstrüzyon öncesinde LB-5601 model mekanik karıştırıcıda (The Patterson-Kelley Co., Inc. USA) 20 dakika süresince karıştırılmıştır. Mekanik karışım sonrasında

değişik oranlardaki PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin eriyik karışımları 190-225 °C’de, 17 bar basınç altında ve 28 dev/dak dönme hızında aynı yönde dönen Mikrosan marka çift vidalı ekstrüzyon makinesinde yapılmıştır (Mikrosan Makine ve Kalıp San. A.Ş. Kocaeli/Türkiye). Vidanın boy/çap oranı (L/D) 30 olup vida çapı (Ø) 25 mm’dir.

Ekstrüzyon sonrasında tüm gruplar 105 °C’de 24 saat boyunca tekrar kurutulmuştur. Kurutma sonrasında tüm grupların standartlara uygun test numuneleri enjeksiyon makinesinde basılmıştır. Bu işlemde enjeksiyon sıcaklığı 190-225 °C ve enjeksiyon basıncı ise 100-120 bar’dır.

Mekanik ve Fiziksel Testler

Yoğunluk testi ISO 2781 test standardına göre üç adet numune ortalamaları verilerek yapıldı. Su emme testi ise ISO 62 göre on adet numune ortalaması verilerek yapıldı. Su emme test numuneleri bir gün boyunca 23±2 °C’lik suda bekletildi. Daha sonra üzerindeki su kuru bir bez ile silinerek 0.0001 g hassasiyetli terazide tartıldı.

Tribolojik Testler

Sürtünme katsayısı belirleme testi ISO 8295 standardına göre Devotrans marka test cihazı ile yapılmıştır. Her gruptan 3 adet test yapılmış ve ortalamaları verilmiştir. Alt test numune boyutu 80x200x4 mm ve üst kaydırma numune boyutu ise 63x63x4 mm’dir. Sürtünme hızı 100 mm/dak olarak seçilmiştir. Numune üzerine uygulanan yükler ise sırasıyla 1.96 – 2.94 – 3.92 – 4.9 ve 6.86 Newton’dur. Statik ve dinamik sürtünme katsayısının belirlenmesinde aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

$$\mu_s = F_s / F_p \quad (1)$$

$$\mu_d = F_d / F_p \quad (2)$$

Bu formülde μ_s : Statik sürtünme katsayısı, μ_d : Dinamik sürtünme katsayısı, F_s : Newton cinsinden maksimum statik sürtünme kuvveti, F_d : Dinamik sürtünme kuvveti ve F_p : Newton cinsinden kızıağın kütlesi tarafından uygulanan normal kuvvettir (ISO 8295:1995 E).

Aşınma Testi

Aşınma testi DIN 53516 standardına göre Devotrans DA5 (Devotrans Kalite Kontrol Test Cihazları A.Ş. İstanbul-Türkiye) cihazı ile yapılmıştır. Her gruptan 3 adet test yapılmış ve ortalamaları verilmiştir. Burada kullanılan numunenin kalınlığı 7.0 mm ve çapı ise 15.5 mm’dir. Aşınma cihazında tamburun dönme hızı 40 dev/dak ve numune üzerine uygulanan yük ise (F_N) 10N’dur. Aşındırma mesafesi ise (L) 40 m’dir. Aşağıdaki denklem kullanılarak aşınma oranı hesaplanmıştır.

$$W_r = (\Delta m) / \rho \cdot F_N \cdot L \quad (\text{cm}^3/\text{Nm}) \quad (3)$$

Burada Δm : Aşındırma sonrasında ölçülen malzeme kaybı, ρ : Yoğunluk, F_N : Uygulanan yük, L: Aşındırma mesafesidir.

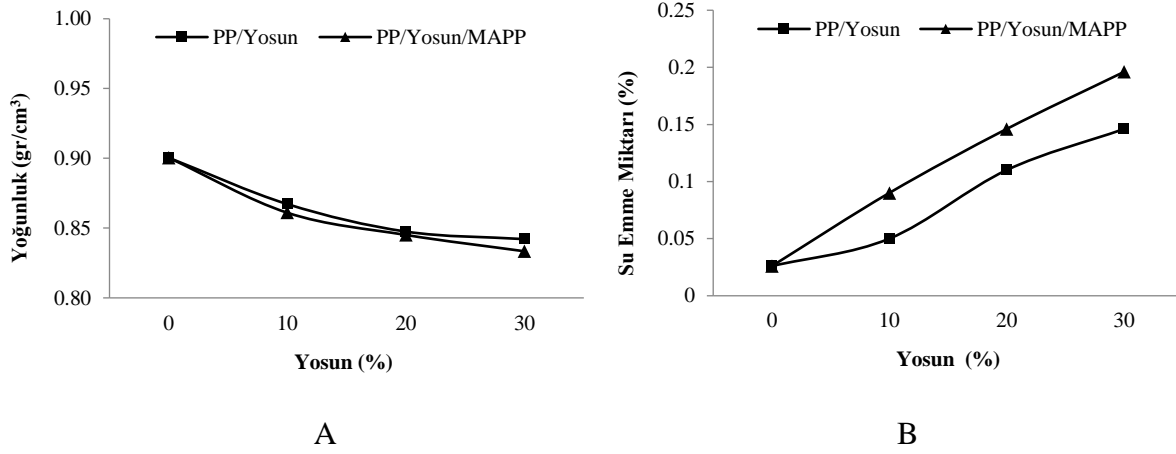
Mikroyapı İncelemesi

Darbe numunelerinden elde edilen kırık yüzeylerden SEM fotoğrafları çekilmiştir. Kırık yüzeyler elektriksel şarja maruz kalmaması diye Polaron SC 7620 marka kaplama cihazı ile yaklaşık 20 Å kalınlığında altın ile kaplanmıştır. SEM fotoğrafları FEI Sirion XL30 FEG marka taramalı elektron mikroskopunda 10-20 kV voltaj altında çekilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2-A’da *Ecklonia Maxima* yosununun polipropilen matris içerisindeki artışıyla yoğunluk değerlerinin nasıl değiştiği görülmektedir. Yosun oranının artışıyla yoğunluk değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Örneğin, saf polipropilenin yoğunluk değeri 0.9004 g/cm³ iken kompozitin içerisine

%10 yosun eklendiğinde (MAPP siz gruplar) bu değer 0.8672 g/cm³'e, %20 yosun eklendiğinde 0.8475 g/cm³'e ve %30 yosun eklendiğinde ise 0.8421 g/cm³'e düştüğü görülmektedir. Saf polipropilenin yoğunluk değeri %30 yosun ekli grubun değeri ile kıyaslandığında yoğunlukta % 6.47 oranında bir düşüş olduğu belirlenmiştir. Bu düşüş yosunun yoğunluğunun polipropilenden daha düşük seviyede olmasından kaynaklıdır. Diğer taraftan maleik anhidrit aşıllı polipropilen ekli gruplara baktığımızda, %10-20 ve 30 oranında yosun ekli grupların yoğunluk değerleri sırasıyla 0.861 – 0.8451 ve 0.8334 g/cm³' tür. Burada da yosun oranının artışıyla yoğunluk değerlerinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 2. PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin yoğunluk ve su emme değerleri

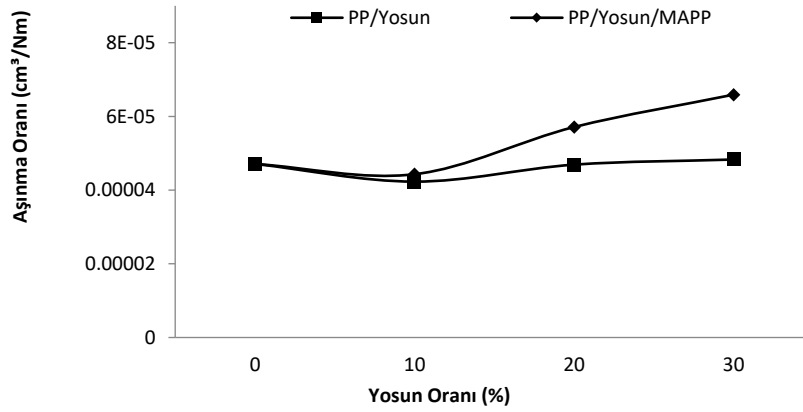
Şekil 2-B'de yosun miktarının polipropilen matris içerisindeki artışıyla su emme miktarlarındaki değerlerinin nasıl değiştiği görülmektedir. Yosun oranının artışıyla su emme değerlerinde artışın olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni deniz yosununun yapısının hidrofilik olması ve polarize bir hidroksil grubu içermesidir. Daha fazla su emerek kompozitin genişmesine neden olur (Abdullah ve ark., 2022). Saf polipropilenin su emme değeri %0.026 iken karışımın içerisine %10 yosun eklendiğinde (MAPP siz gruplar) bu değer % 0.05'e, %20 yosun eklendiğinde % 0.11'e ve %30 yosun eklendiğinde ise bu değer % 0.146'ya çıktığı görülmektedir. Saf polipropilenin su emme değeri, %30 yosun ekli grubun değeri ile kıyaslandığında % 461 oranında bir artışın olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan MAPP ekli gruplara baktığımızda, %10-20 ve 30 oranında yosun ilaveli grupların su emme değerleri sırasıyla % 0.09 – 0.146 ve 0.194 olduğu görülmektedir. Burada da su emme oranı değerlerinde ciddi bir artışın olduğu görülmektedir. Buradaki artış oranı % 653'tür. Ayrılmış ve arkadaşlarının (2017) yapmış oldukları çalışmada da benzer sonuç bulunmuştur. MAPP'li grupların su emme oranları MAPP'siz grupların su emme oranlarından daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi ise hem yosunun hem de MAPP'nin su emme özelliklerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Abdullah ve arkadaşlarının (2022) yapmış oldukları bir çalışmada da polipropilen içerisine kattıkları yosun ile su emme değerlerinin arttığını rapor etmişlerdir.

PP/yosun/MAPP Polimer Kompozitinin Tribolojik Özellikleri

PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin aşınma oranı değerleri Şekil 3'de verilmiştir. *Ecklonia maxima* yosununun polipropilen matris içerisindeki artışıyla aşınma oranı değerinde önce bir miktar düşüş sonrasında ise artış tespit edilmiştir. MAPP'siz gruplara bakıldığında %10 yosun ilaveli grubun aşınma oranı değeri 0.0000423 cm³/Nm, %20 yosun ilaveli grubun aşınma oranı değeri 0.0000469 cm³/Nm ve %30 yosun ilaveli grubun aşınma oranı değeri 0.0000483 cm³/Nm ölçülmüştür. Saf polipropilenin aşınma oranı değeri ise 0.0000471 cm³/Nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 3'den de

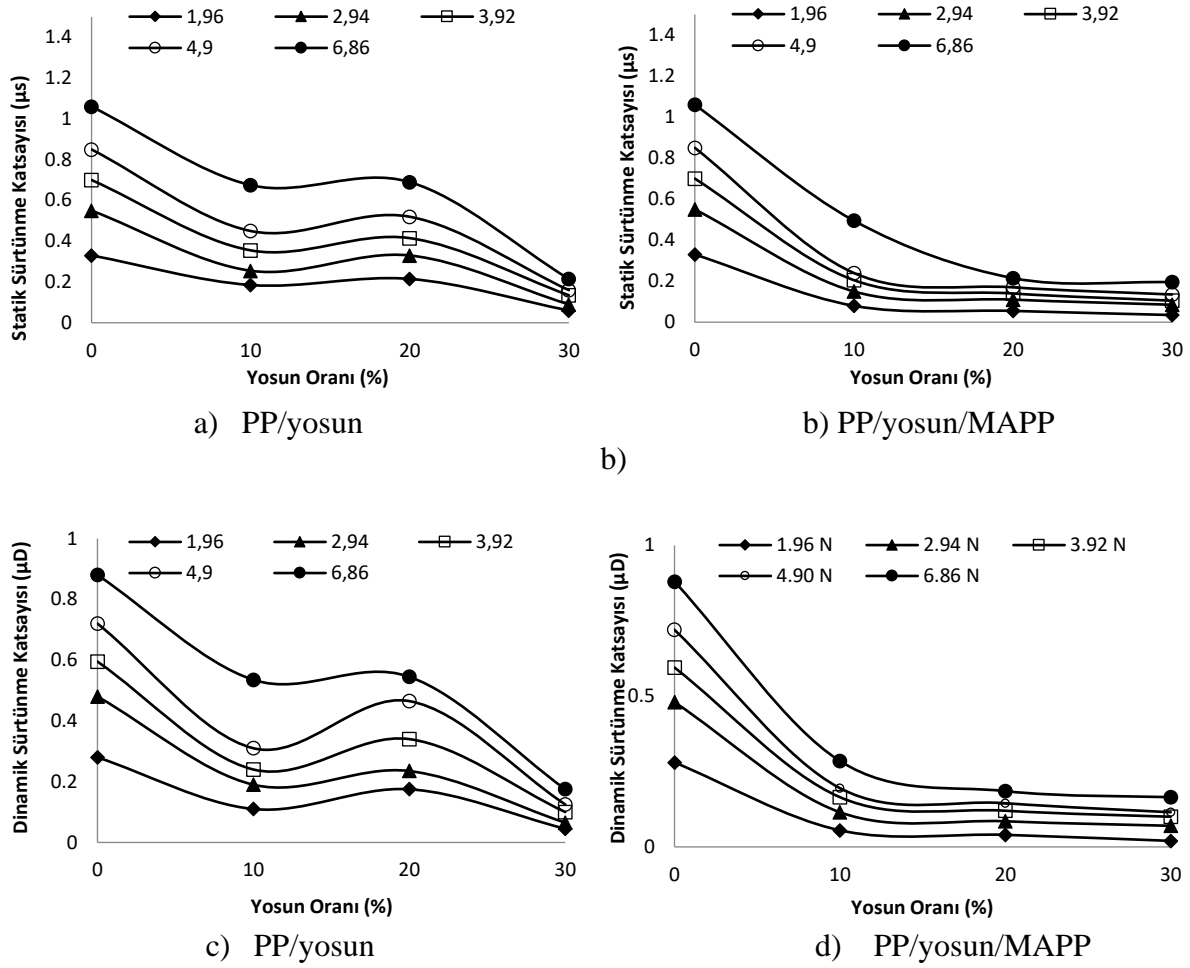
anlaşıldığı gibi %10 yosun ilavesinde aşınma oranı bir miktar düşmüş fakat %20 ve 30 yosun ilaveli gruplarda bu değerde bir miktar artış tespit edilmiştir. Saf polipropilenin aşınma oranı %30 yosun ilaveli grubun değeri ile kıyaslandığında aşınma oranında % 2.5 oranında bir artışın olduğu anlaşılmaktadır. MAPP ilaveli gruplara baktığımızda %10 yosun ilaveli grubun aşınma oranı değeri $0.0000443 \text{ cm}^3/\text{Nm}$, %20 yosun ilaveli grubun aşınma oranı değeri $0.0000571 \text{ cm}^3/\text{Nm}$ ve %30 yosun ilaveli grubun aşınma oranı değeri $0.0000659 \text{ cm}^3/\text{Nm}$ ölçülmüştür. Burada ise yosun ilavesiyle artışın olduğu belirlenmiştir. Yukarıda Şekil 2-A'da görüldüğü gibi yosun ilavesinin artmasıyla yoğunluk değerleri düşmekte idi bu düşüş aşınma oranının artmasına sebebiyet vermektedir.

Saf polipropilenin değeri %30 yosunlu grubun değeri ile kıyaslanırsa aşınma oranında %39,9'luk bir artış olmuştur. Buna ek olarak MAPP ilavesi de aşınma oranını değerini arttırmıştır. Taşdemir (2017)'in yapmış olduğu bir çalışmada da benzer sonuçlar görülmüştür. Taşdemir çalışmasında polipropilen içerisine %40'a kadar ayrı ayrı badem kabuğu ve zeytin çekirdeği tozları katmış ve aşınma oranı değerinin her iki dolgu türünde de arttığını belirlemiştir.



Şekil 3. PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin aşınma oranı değerleri

PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin sürtünme katsayısı değerleri Şekil 4'de verilmiştir. Sürtünme hızı 100 mm/dak olarak seçilmiş ve numune üzerine uygulanan yükler ise sırasıyla 1.96 – 2.94 – 3.92 – 4.9 ve 6.86 Newton olarak uygulanmıştır. Şekilden de anlaşılacağı gibi yosun oranı ve uygulanan yük miktarı kompozitin hem dinamik hem de statik sürtünme katsayısı değerlerini oldukça etkilemiştir. Yosun oranı arttıkça hem dinamik hem de statik sürtünme katsayısı değerlerinde düşme tespit edilmiştir. Bu düşüşün sebebi yosun oranının artmasıyla yosun partiküllerinin kaymayı engellemesinden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan uygulanan yük miktarının artmasıyla hem dinamik hem de statik sürtünme katsayısı değerlerinde artış tespit edilmiştir. Tribolojide yükün artmasıyla sürtünme katsayısı değerinin de arttığı bilinen bir konudur. Çünkü yük arttığında tepki kuvveti artar ve kayma zorlaşır dolayısıyla sürtünme katsayısı değerleri de artar.

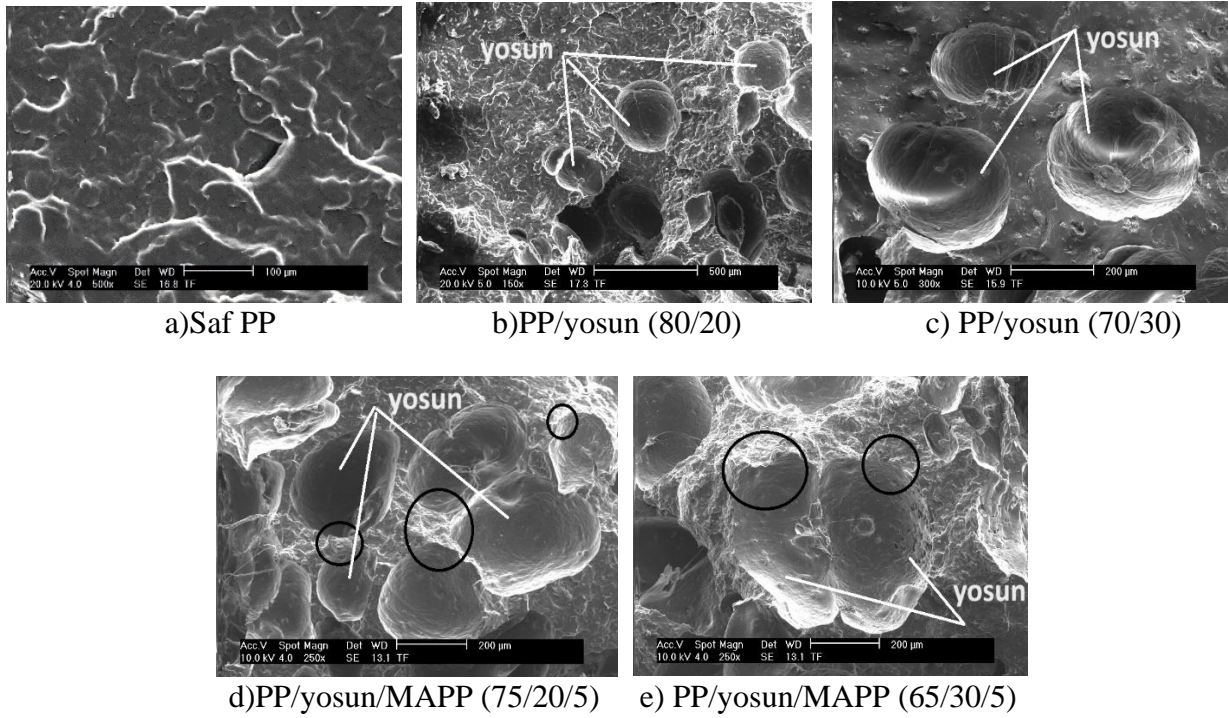


Şekil 4. PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin sürtünme katsayısı değerleri

PP/yosun/MAPP Polimer Kompozitinin Mikroyapı Özellikleri

Polipropilen matris içerisinde yosun partiküllerinin nasıl dağıldığı SEM mikroyapı analizleri sonucu çekilen fotoğraflardan anlaşılmaktadır. Aşağıda Şekil 5'te bu polimer kompozitine ait mikroyapı fotoğrafları verilmiş olup matris ve yosun partikülleri net bir şekilde görülmektedir. Darbe çubuklarının kırık yüzeylerinden çekilen fotoğraflardan yosun partiküllerinin matris içerisinde homojen olarak dağıldıkları anlaşılmaktadır. Şekil 5 d-e incelendiğinde daire içerisinde alınan kısımlarda MAPP ilavesi ile yosun partiküllerinin matrise yapıştığı görülmektedir.

Luan ve arkadaşları (2010) yapmış oldukları çalışmada polipropilen ve deniz yosunu (*ascophyllum nodosum*) arasındaki uyumluluğu sağlamak için %2.5 oranında MAPP kullanmışlar ve yapışmanın arttığını çalışmalarında rapor etmişlerdir. Ayrılmış ve arkadaşlarının (2017) yapmış oldukları çalışmada da polipropilen içerisine kattıkları selülozik bazlı partikülleri MAPP ile matrise bağlamışlardır.



Şekil 5. PP/yosun/MAPP polimer kompozitinin SEM fotoğrafları

SONUÇ

Bu deneysel çalışmada Cape Point (Cape Town) sahilinden toplanan ecklonia maxima türü deniz yosunu toz haline getirilerek polipropilen matris içerisine katılıp bir polimer kompoziti elde edilmiştir. Buradaki amaç atık olan bu ecklonia maxima deniz yosununun değerlendirilmesidir. Bu kapsamda değişik oranlardaki bu tozlar PP içerisine değişik oranlarda katılmış ve bazı mekanik ve fiziksel özelliklerdeki değişimler tespit edilmiştir. Bunların dışında mikroyapı analizleri ile de tozların matris içerisindeki dağılımları belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda matris içerisindeki yosun oranının artmasıyla su emme miktarı ve aşınma oranı değerlerinde artış buna karşılık yoğunluk ve sürtünme katsayısı değerlerinde ise düşüş tespit edilmiştir. Sürtünme katsayısı belirleme testinde yükün artışıyla statik ve dinamik sürtünme katsayısı değerlerinde artış olmuştur. Diğer taraftan kompozitin içerisine MAPP ilavesi ile su emme oranının ve aşınma oranının arttığı tespit edilmiştir. MAPP'nin ilavesi ile yoğunluk değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Mikroyapı analizleri sonucunda yosun partiküllerinin matris içerisinde homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdullah, N.S.E., Salim, N., & Roslan, R. (2022). Properties of seaweed fiber reinforced polypropylene composite: effect of alkaline treatment. *Macromol. Symp.*, 402 (1), 1-4.
- Ayrılmış, N., Taşdemir, M., & Akbulut, T. (2017). Water absorption and mechanical performance of PP/HIPS hybrid composites filled with wood flour. *Polymer Composites*, 38(5), 863-869.
- Bodors, E. & Baley, C. (2008). Study of the tensile properties of stinging nettle fibres (*Urtica dioica*). *Materials Letters*, 62(14), 2143-2145.
- Bruck, A.L., Karuppiah, K.S.K., Sundararajan, S., Wang, J., & Lin, Z. (2010). Friction and wear behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene as a function of crystallinity in the presence of the phospholipid dipalmitoyl phosphatidylcholine. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, 3B(2), 351-358.

- Gomes, A., Matsuo, T., Goda, K., & Ohgi, J. (2007). Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. *Compos Part A*, 38(8), 1811-1820.
- Gümüş B.E., Yağcı Ö., & Taşdemir, M. (2022). High-density polyethylene/artichoke leaf powder polymer composites: dynamic mechanical, morphological and thermal properties. *Iranian Polymer Journal*, 31, 787-797.
- Gümüş B.E., Yağcı, Ö., Erdogan, C.D., & Taşdemir, M. (2019). Dynamical mechanical properties of polypropylene composites filled with olive pit particles. *Journal of Testing and Evaluation*, 47(4).
- Hatta, N., & Akmar, N. (2008). Mechanical properties of polystyrene/polypropylene reinforced coconut and jute fibers. *CUTSE International Conference*, November, Malaysia.
- ISO 8295:1995(E) test standard: Plastics-film and sheeting-determination of the coefficients of friction.
- Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., & Arora, S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos Part A*, 35(3), 371-376.
- Karuppiah, K.S., Bruck, A.L., Sundararajan, S., Wang, J., Lin, Z., Xu, Z.H., & Li, X. (2008). Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity. *Acta Biomaterialia*, 4(5), 1401-1410.
- Luan, L., Wu, W., Wagner, M.H., & Mueller, M. (2010). Seaweed as novel biofiller in polypropylene composites. *Journal of Applied polymer science*, 118(2), 997-1005.
- Mustapa, M.S.E., Hassan A., & Rahmat, A.R. (2005). Preliminary study on the mechanical properties of polypropylene rice husk composites. *Symposium polimer Kebangsaan Ke-V.*, Ogos, 23-24.
- Mydul, M. A., Toufiq, A., Monimul, H., Gafur, M.A., & Hamudul Kabir, A.N.M. (2008). Mechanical properties of natural fiber containing polymer composites. *Polym Plast Technol Eng*, 48(1), 110-113.
- Ndazi, B.S., Nyahumwa, C., & Tesha, J. (2007). Chemical and thermal stability of rice husks against alkali treatment. *BioResources*, 3(4), 1267-1277.
- Shigha, A.S & Thakur, V.K. (2009). Mechanical, thermal and morphological properties of grewia optiva fiber/polymer matrix composites. *Polym Plast Technol Eng*, 48(2), 201-208.
- Sipinace, M.A.S., Femoseli, K.K.G, & Paoli, M.A.D. (2009). Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. *J. Appl Polym Sci*, 112(6), 3686-3694.
- Sreekumar, P.A., Albert, P., Unnikrishnan, G. Joseph, K., & Thomas, S. (2008). Mechanical and water sorption studies of ecofriendly banana fiber-reinforced polyester composites fabricated by RTM. *J Appl Polym Sci*, 109(3), 1547-1555.
- Sui, G., Fuqua, M.A., Ulven, C.A., & Zhong, W.H. (2009). A plant fiber reinforced polymer composite prepared by a twin-screw extruder. *Bioresource Technol*, 100(3) 1246-1251.
- Taşdemir, M. (2017). Effects of olive pit and almond shell powder on polypropylene. *Key Engineering Materials*, 733, 65-68.
- Taşdemir, M. (2019). Mechanical properties of polypropylene biocomposites with sea weeds, *Nanomaterials science & engineering*, 1(1), pp 22-29.
- Taşdemir, M. & Ersoy, S. (2014). Friction and wear performance of HDPE/talc calcium carbonate polymer composites against sliding distance and applied load. *Romanian journal of materials*, 3(44), 257-264.
- Taşdemir, M. & Miskioglu, İ. (2016). Friction and wear behaviors of HIPS/SBS polymer blends. *Int. J. of Mat. And Manufacturing*, 4(2), 95-99.
- Taşdemir, M., & Yerleşen, U. (2015). Study on the friction and wear behaviors of modified HDPE/glass spheres composites. *Romanian journal of materials*, 45(1), 59-66.
- Vasanthakumari, R. (2012). Studies on polypropylene bio composite with sea weeds, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 3(3), 1165-1170.
- Zhenhua, L. & Yunxuan, L. (2012). Mechanical and tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with SBS. *Poly. Plast. Tech. and Eng.*, 51(7), 750-753.

Enhancing the Structural and Mechanical Properties of Ti-Zr Alloy through Boron Doping

Kürşat İÇİN^{1*}, Sefa Emre SÜN BÜL², Raşit SEZER¹

Highlights:

- Boron promotes TiB intermetallic phase formation in Ti15Zr-B alloys.
- Increasing boron content enhances hardness in Ti-Zr-B alloys.
- Small amounts of boron improve tensile and yield strength, but excessive amounts decrease strength

ABSTRACT:

This study aims to improve the structural strength of the commonly used Ti-15Zr alloy in dental applications by investigating the effects of low boron additions. Ti-15Zr alloys containing 1-4% boron have been produced by vacuum arc melting. The phase ratios in the microstructure of the produced alloys vary according to the boron content. With increasing boron content, the ratio of TiB compound in the phase structure increases. The hardness of Ti-Zr-B alloys exhibited a notable increase in correlation with rising boron content. Measured hardness values of 36.31, 39.50, 44.14, and 53.40 displayed a clear upward trend with higher boron percentages. The tensile strength of the Ti-Zr-B alloys exhibits a trend of initially increasing with boron content, reaching its highest value of 888 MPa at 1% boron. The yield strength follows a similar with tensile strength, with an initial rise from 449 MPa at 0% boron to a peak of 562 MPa at 1% boron content. Beyond this point, the yield strength slightly decreases to 469 MPa at 2% boron but sharply drops to 186 MPa at 4% boron content. As boron content increases in the Ti-Zr-B alloys, the percentage elongation, indicating the material's plastic deformation capacity before fracture, consistently decreases from 17.03% at 0% boron to 0.70% at 4% boron content.

Keywords:

- Ti-15Zr
- Boron Doping
- Vacuum Arc Melting
- Mechanical properties

¹Kürşat İÇİN ([Orcid ID: 0000-0002-5160-6753](https://orcid.org/0000-0002-5160-6753)), Raşit SEZER ([Orcid ID: 0000-0001-9655-2114](https://orcid.org/0000-0001-9655-2114)), Karadeniz Technical University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Trabzon, Türkiye

²Sefa Emre SÜN BÜL ([Orcid ID: 0000-0002-2648-9268](https://orcid.org/0000-0002-2648-9268)), Gaziantep University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Trabzon, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Kürşat İÇİN, e-mail: kursaticin@ktu.edu.tr

INTRODUCTION

Continuous research has been conducted on implantation since its first modern production in 1960. As a result of the constantly evolving implant technology, individuals can achieve a healthy life with a success rate of 96-98% through simple surgical interventions. Over the past fifty years, the biocompatibility and osseointegration (compatibility with living bone tissue) durations of dental implant materials such as Ti alloys and CoCr alloys have become current research topics. The presence of the Cr^{4+} ion resulting from the dissolution of the Cr element in CoCr alloys has placed chromium in the list of toxic elements today due to the various diseases it causes in human health. Cr^{4+} ion has been reported to be toxic and carcinogenic (lung cancer) even if ingested with food (Achmad et al., 2017; Gev et al., 2019; Jiang et al., 2019).

Among the many dental implant materials developed to date, Ti-based alloys have become one of the most popular dental implant materials in terms of both biocompatibility and osseointegration duration, thanks to their superior biocompatibility and shorter osseointegration periods (Ferlic et al., 2020). In the research conducted to date, pure commercial titanium (cpTi) has been found to be suitable for use as an implant material due to its high specific density, corrosion resistance, biocompatibility, and low cost (Kaczmarek et al., 2016). However, the inadequate mechanical properties such as hardness, wear resistance, and strength, in addition to the mentioned characteristics, limit the use of titanium metal (Zhu et al., 2003). In implant applications, the most significant feature that comes to mind is biocompatibility rather than mechanical, chemical, or physical properties (Demirci et al., 2015). However, the alloy to be used as an implant must not cause toxicological or allergic reactions in human health. In this regard, the most suitable titanium alloy, Ti-6Al-4V alloy, is the most commonly used dental implant material in the implant industry due to its better physical and mechanical properties compared to pure titanium. However, research has raised concerns that the release of Al and V ions during the use of the Ti-6Al-4V alloy may cause health problems in the long term (Ho et al., 2008; Ho et al., 2009). In line with these concerns, a study reported that these ions could lead to neurological problems such as Alzheimer's disease and various deformations in tissues (Correa et al., 2014). Based on the findings obtained from these studies, new-generation dental implant materials, known as β -phase alloys, have emerged by using elements with higher biocompatibility such as Nb, Zr, and Mo instead of Al and V, which can cause various diseases in the body (Medvedev et al., 2016). Recently, research has been conducted on binary alloy systems such as Ti-Zr, Ti-Mo, Ti-Hf, and Ti-Ta as alternative materials for dental implants and prostheses. Commercialization of Ti-based alloys using high-melting elements such as Ta (Melting point, 2996 °C), Hf (Melting point, 2225 °C), and Mo (Melting point, 2615 °C) has not been possible due to technical challenges and limited biological compatibility.

The main reason for the use and commercialization of TiZr alloys as implant materials is the unlimited solubility of the two elements in each other, according to the Ti-Zr binary phase diagram. This allows for solid solution strengthening of these alloys. Therefore, the low mechanical properties of Ti can be improved through solid solution strengthening by adding Zr to its structure. The presence of a single $\beta(\text{Ti,Zr})$ phase at high temperatures and an $\alpha(\text{Ti,Zr})$ phase at low temperatures distinguishes this alloy from others. Due to this characteristic, there is no specific critical ratio for the alloy formed by adding Zr to the Ti structure. Different studies have investigated the effects of adding zirconium to the alloy on its overall mechanical and antibacterial properties to determine the suitable Zr ratio.

In a study by Kobayashi et al., Ti-Zr binary systems with different ratios were examined in terms of mechanical properties, and the highest hardness was found in the composition of 50% Ti-50% Zr, while the highest tensile strength was obtained in the composition of 75% Ti-25% Zr (Kobayashi et al.,

1995). According to the study conducted by Ho et al. on Ti-Zr binary systems, Ti-10Zr, Ti-20Zr, Ti-30Zr, and Ti-40Zr alloys were produced by arc melting, and their structural properties, mechanical properties, and wear resistance were investigated. The investigations showed that hardness and flexural strength increased with increasing Zr content. The hardness of pure Ti was 186 Hv_{0.1}, while it was determined as 266 Hv_{0.1} for Ti-10Zr and 350 Hv_{0.1} for Ti-40Zr. Flexural strengths also exhibited similar trends with an increase in Zr content. However, flexural and elastic moduli were higher than that of pure Ti but decreased with increasing Zr content, and the highest flexural modulus was achieved in Ti-10Zr. The high elastic modulus of Ti-10Zr indicates good workability. Similarly, its wear resistance was better compared to other alloys (Ho et al., 2008). These properties of the Ti-10Zr alloy demonstrate the desirable characteristics expected from an ideal implant material.

In a different study, Ti-15Zr alloy was compared with Ti-grade4 in terms of microstructure and mechanical properties. It was found that Ti-15Zr alloy had a smaller grain size and higher tensile strength compared to Ti-grade4. Additionally, the fatigue limit of Ti-15Zr alloy was 30% higher. Based on this study, Ti-15Zr alloy was suggested as a promising candidate for dental implant materials (Correa et al., 2014). The addition of boron to titanium and zirconium alloys has been investigated in many studies, where boride precipitates such as Ti-B (Zhu et al., 2003; Tamirisakandala et al., 2005; Louzguina-Luzgina et al., 2009;) and Zr-B (Chui, 2018; Xia et al., 2015) have been formed. In these studies, it has been found that the addition of boron in small amounts enhances the mechanical properties. Due to the much smaller atomic radius of boron (85 pm) compared to titanium (140 pm) and zirconium (155 pm), it can enter the interstitial sites within the HCP crystal structure (approximately 26% void fraction) and improve the mechanical properties (Correa et al., 2018; Pan et al., 2019). According to the Ti-B phase diagram, it can be observed that Ti-B alloys containing trace amounts of boron form α -Ti and TiB (intermetallic) phases at low temperatures ($T < 884^\circ\text{C}$), while β -Ti and TiB phases form at high temperatures ($884 < T < 1540$). A similar situation is observed in the Zr-B binary phase diagram, where the addition of boron in low proportions (up to 4 wt.%) will result in the formation of intermetallic phases (TiB and ZrB₂) along with (α -Ti, Zr). Furthermore, it has been found in the conducted studies that the addition of boron in different proportions alters the morphology of the phases formed in the microstructure of titanium and zirconium alloys.

In the scope of the research, it is proposed to address these disadvantages of titanium by improving its mechanical properties, enhancing biocompatibility, and shortening the osseointegration period through the addition of 15% by weight of Zr and varying amounts of the B element (0-4%) to Ti metal. Despite the investigation of the effects of boron on the properties of metal materials such as Ti and Zr in many publications based on binary (Ti-B/Zr-B) alloys and the improvement of dental properties, the contribution of the B element in the Ti-15Zr alloy, which has superior dental implant properties, has not been investigated. Therefore, below, the reasons for selecting the Ti-Zr alloy in line with the research's objectives and subsequently why boron is chosen to be added to the binary system and how it affects the properties are explained. To investigate the structural and mechanical effects of low percentages (1, 2, and 4%) of boron addition on the Ti-15Zr alloy, commonly used in dental applications, and explore the potential for creating a structurally stronger alloy for dental applications. To achieve this objective, Ti-15Zr-xB alloys were produced using the vacuum arc melting method, which enables high-temperature processing. The mechanical properties and structural characteristics of the produced alloys were thoroughly examined, taking into account the specific requirements of dental applications.

MATERIALS AND METHODS

In order to prepare the relevant alloys, high-purity titanium (Ti), zirconium (Zr), and boron (B) metals were obtained in rod and ingot forms from domestic and international companies. Using the respective pure elements, the primary alloy of the project, Ti15Zr binary alloy, was first prepared, followed by the preparation of Ti15Zr-xB ternary alloys. For the prepared binary alloy, the metals were melted and alloyed in a vacuum arc melting device. Each alloy was melted five times, alternating between upright and inverted positions. After the five melting cycles, Ti15Zr, Ti15Zr-1B, Ti15Zr-2B, and Ti15Zr-4B alloys were prepared in six different compositions. The elemental ratios for these alloys are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of Ti15Zr-xB ternary alloys

	Ti (g)	Zr (g)	B (g)	Ti (wt.%)	Zr (wt.%)	B (wt.%)
Ti15Zr	9.60	1.69	0.00	85.03	14.97	0.00
Ti15Zr-1B	9.49	1.69	0.12	83.98	14.96	1.06
Ti15Zr-2B	9.37	1.69	0.23	83.03	14.97	2.00
Ti15Zr-4B	9.15	1.69	0.45	81.03	14.97	4.00

The alloying processes of the prepared elements were carried out using a vacuum arc melting device operated with a non-consumable electrode (tungsten). The external appearance of the vacuum arc melting device, along with the supporting equipment and control mechanism, as well as a technical drawing, are presented in Figure 1. It was determined that the metallic elements in ingot form did not undergo any contamination resulting from the crucible during the melting process. The copper crucible used for melting was water-cooled and showed no signs of deterioration, deformation, or adhesion during the melting process. Furthermore, thanks to the PLC software, the temperature of the water cooling the copper crucible can be continuously monitored from the control screen of the arc melting device.

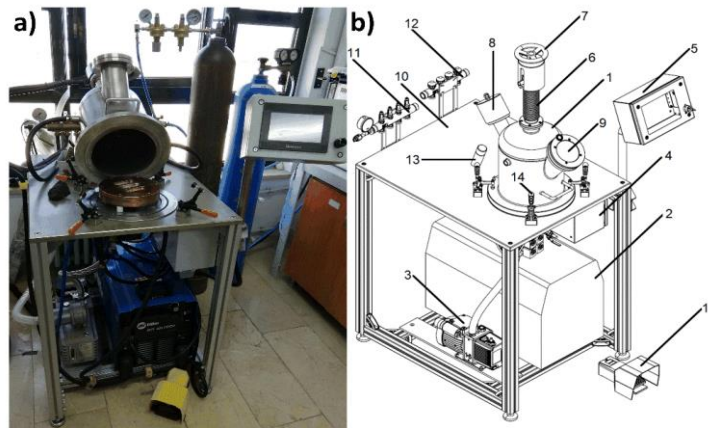


Figure 1. Vacuum arc melting experimental setup a) Photograph image, b) schematic picture (1: Sleeve, 2: Power unit, 3: Vacuum pump, 4: Control panel, 5: Control unit, 6: Bellows, 7: Electrode movement wheel, 8: Lighting window, 9: Observation window, 10: Tray, 11: Water inlet control circuit, 12: Water outlet control circuit, 13: Supporting apparatus, 14: Stabilizing hinge, 15: Arc control pedal)

The effect of boron on the phase formations of the alloys produced by the arc melting method was determined by x-ray diffractometry technique (XRD). In addition, hardness and tensile tests were applied to determine the effects of boron Ti-15Zr alloy on hardness, yield, tensile stress and elongation. Before proceeding to these analyses, 4 different alloys produced by arc melting were divided into pieces by wire erosion method. The oxide layer formed on the surface due to the cooling liquid used during wire erosion cutting was removed by grinding. XRD analyzes were performed with a PANalytical brand Xpert Powder³ model device at room temperature using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at a scanning speed of

0.013 degrees/minute between 20-80°. After X-ray analysis, Rockwell hardness analysis was applied to all alloys using 150 kgf. Hardness measurements were repeated from 5 different points on the surface of each sample and the hardness value was determined according to the average of the measurements. Innovatest mark Nemesis 9000 series universal hardness measurement system was used to measure the hardness values. In order to apply tensile tests to the produced alloys, the samples were cut with wire erosion in the dimensions of 1.51x2.6x10 mm (thickness, width, length) and their surfaces were ground. Tensile tests were performed with an Instron 3382 model tensile tester at a deformation rate of 5×10^{-4} mm/s. Three samples were prepared for the tensile tests and the average yield, tensile strength and elongation were determined.

RESULTS AND DISCUSSION

Solidification of Ti-Zr alloys prepared through arc melting method was followed by phase identification using X-ray diffraction (XRD) analysis. The XRD patterns of the obtained alloys are presented in Figure 2. In the boron-free Ti15Zr alloy, diffraction peaks corresponding to the Ti-Zr binary alloy phase were observed. Titanium and zirconium metals have similar chemical and physical properties, allowing them to dissolve in each other in any proportion (as per Hume-Rothery rules). Therefore, Ti-Zr alloys form a single phase regardless of the alloy composition. By introducing boron (B) in different amounts to the Ti15Zr alloy, the formation of the TiB intermetallic phase was observed. No peaks corresponding to other intermetallic phases such as TiB₂ and ZrB were detected (Kuroda, et al. 1998). This is because under the given conditions, TiB is the most stable phase among the possible boride phases. The presence of TiB intermetallic phase in the Ti15Zr-B alloys can be attributed to the reaction between boron and the alloying elements during solidification. Boron atoms substitute for titanium or zirconium atoms in the crystal lattice, leading to the formation of TiB. The intensity and position of the TiB peaks varied with the boron content, indicating a change in the volume fraction and lattice parameters of the TiB phase. The formation of TiB intermetallic phase can have significant effects on the properties of Ti-Zr alloys. TiB is known for its high hardness, excellent wear resistance, and thermal stability. The presence of TiB can improve the mechanical properties of Ti-Zr alloys, such as hardness, strength, and wear resistance. Furthermore, TiB has a beneficial effect on the microstructure of the alloys, refining the grain size and promoting a more homogeneous distribution of phases. The XRD analysis provides valuable information about the phase composition and crystallographic characteristics of the Ti-Zr-B alloys. It confirms the formation of a single Ti-Zr phase in the boron-free alloy and the subsequent formation of TiB intermetallic phase with the addition of boron. The presence of TiB phase opens up possibilities for tailoring the mechanical and structural properties of Ti-Zr alloys for various applications, including aerospace, biomedical, and automotive industries. In conclusion, the XRD analysis of the Ti-Zr-B alloys revealed the formation of the Ti-Zr phase in the boron-free alloy and the formation of TiB intermetallic phase with the addition of boron (Grandin et al., 2012). The findings highlight the potential for improving the properties of Ti-Zr alloys by controlling the boron content and the resulting phase composition. Further investigations can focus on characterizing the mechanical, thermal, and corrosion properties of these alloys to assess their suitability for specific applications (Uluşik, et al., 2018).

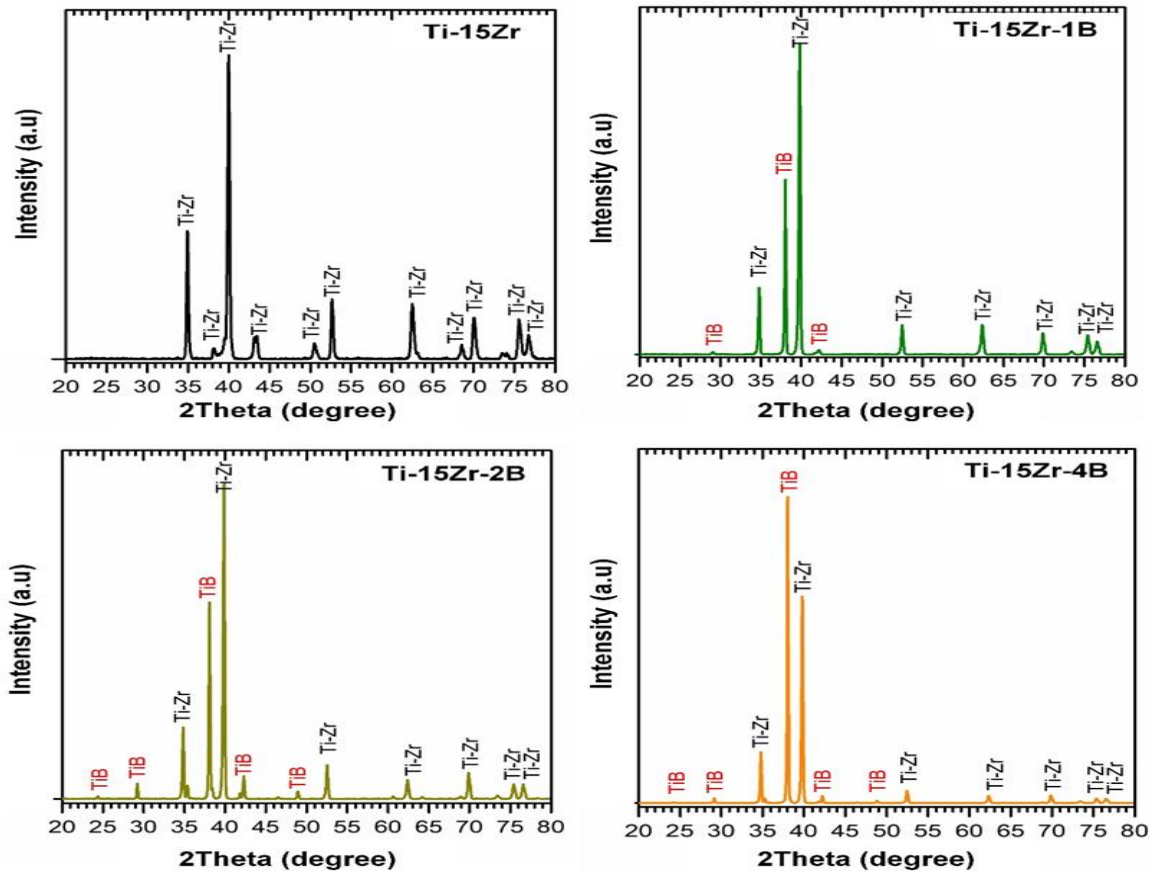


Figure 2. XRD plots of the Ti-15Zr-xB ($x=0, 1, 2$ and 4) alloys

The hardness of Ti-Zr-B alloys can be influenced by the formation of the TiB intermetallic compound. In order to evaluate the hardness variations with respect to the TiB phase content, the hardness values at different boron (B) percentages were measured as 36.31, 39.50, 44.14 and 53.40, respectively. The hardness of the alloys show a clear trend of increasing hardness with an increase in the boron content. This can be attributed to the presence of the TiB intermetallic phase, which is known for its high hardness. As the boron content increases, the volume fraction of TiB phase in the alloy also increases, leading to a greater contribution of the hard TiB phase to the overall hardness of the material. The observed increase in hardness can be explained by the strengthening mechanisms associated with the TiB phase. The presence of a second phase, such as TiB, can hinder the movement of dislocations, thereby impeding plastic deformation and increasing the material's resistance to indentation. Additionally, the high hardness of the TiB phase itself contributes to the overall hardness of the alloy. The relationship between boron content and hardness can be understood by considering the atomic size and crystal structure of the TiB phase. Boron has a smaller atomic radius compared to titanium and zirconium, which allows it to occupy interstitial sites within the crystal lattice of the alloy. This leads to the formation of the TiB phase, which has a different crystal structure and distinct mechanical properties compared to the Ti-Zr matrix. The presence of the TiB phase contributes to the strengthening of the alloy, resulting in higher hardness values. The observed increase in hardness with increasing boron content suggests that the TiB phase plays a significant role in determining the mechanical properties of Ti-Zr-B alloys. By controlling the boron content, it is possible to tailor the hardness and mechanical properties of the alloys to meet specific application requirements (Sopchenski et al., 2018; Pereira, et al., 2011). Higher boron contents result in a higher volume fraction of TiB phase and, consequently, increased hardness. It is important to note that hardness is just one aspect of the overall mechanical behavior of materials. Other mechanical properties, such as tensile strength, ductility, and fracture

toughness, should also be considered for a comprehensive assessment of the alloy's performance. Further studies can focus on investigating these properties to gain a more comprehensive understanding of the relationship between boron content, TiB phase formation, and mechanical behavior in Ti-Zr-B alloys. In conclusion, the hardness values of the Ti-Zr-B alloys increase with increasing boron content due to the formation of the TiB intermetallic phase. The presence of the TiB phase, known for its high hardness, contributes to the overall hardness of the alloy. This relationship between boron content and hardness provides opportunities for tailoring the mechanical properties of Ti-Zr-B alloys for specific applications that require enhanced hardness and wear resistance (Xue, et al., 2013).

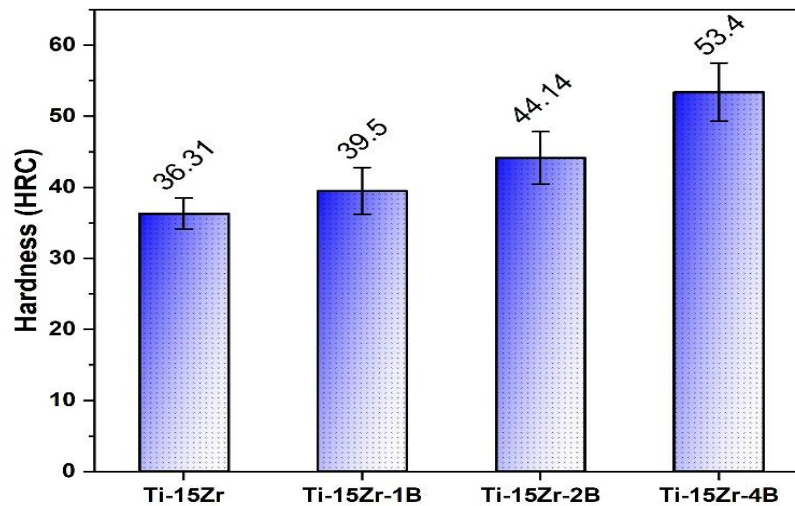


Figure 3. Effect of B addition to Ti-15Zr alloy on hardness

From the tensile test results, several observations can be made regarding the tensile properties of the Ti-Zr-B alloys as the boron content varies. The tensile strength, which represents the maximum stress the material can withstand before failure, shows a slight increase from 772 MPa to 888 MPa as the boron content increases from 0% to 2%. However, there is a significant drop to 231 MPa at 4% boron content. This indicates that the addition of a small amount of boron can enhance the tensile strength, but an excessive increase in boron content can lead to a decrease in strength. The yield strength, which signifies the stress at which plastic deformation begins, exhibits a similar trend as the tensile strength. It increases from 449 MPa to 562 MPa with the addition of 1% boron and then slightly decreases to 469 MPa at 2% boron content. However, the yield strength drops significantly to 186 MPa at 4% boron content. Elongation refers to the ability of a material to deform plastically before fracture. The data shows that the elongation decreases with increasing boron content. At 0% boron, the alloy exhibits an elongation of 17.03%, which decreases to 7.51% and 8.54% at 1% and 2% boron content, respectively. The lowest elongation value of 0.70% is observed at 4% boron content. The observed trends in the tensile properties can be explained by the influence of boron on the microstructure and mechanical behavior of the Ti-Zr-B alloys. The addition of boron can alter the grain structure, precipitate phases, and influence the deformation mechanisms within the alloy.

In the case of low boron content (1-2%), the presence of the TiB intermetallic phase, known for its high hardness, can contribute to the enhancement of strength and yield strength. The intermetallic phase acts as a strengthening agent, impeding dislocation motion and leading to an increase in the strength of the material (Zhang, et al. 2018). However, at higher boron content (4%), the formation of excessive boride phases may result in decreased strength and ductility due to their brittle nature. The decrease in elongation with increasing boron content can be attributed to the formation of brittle phases or the suppression of ductile deformation mechanisms. The presence of intermetallic phases, such as

TiB, can hinder plastic deformation and reduce the material's ability to elongate before fracture. It is important to note that the tensile properties are influenced not only by the boron content but also by other factors such as alloy composition, processing conditions, and microstructure. Further investigations can focus on optimizing the boron content and alloy composition to achieve a balance between strength and ductility for specific application requirements. Medvedev et al. (Medvedev, et al. 2016) found the mechanical properties of Ti15Zr alloy produced by selective laser melting (SLM) method to be yield strength of 784 ± 34 MPa, the ultimate strength of 987 ± 35 MPa and elongation of $6.0\pm0.7\%$. When this study is compared with our study, almost similar mechanical properties were found without any optimizing process, such as homogenization, heat treatment etc. Xia et al. found the yield strength ($\sigma_{0.2}$), the ultimate strength (σ_b) and the elongation-to-failure (ϵ_f) values for Ti-25Zr-1B as-cast alloy to be 754.67 MPa, 924.80 MPa and 3.69%, respectively (Xia, et al. 2018).

In summary, the tensile test data shows that the addition of a small amount of boron (1-2%) can enhance the tensile strength and yield strength of Ti-Zr-B alloys, while excessive boron content (4%) leads to a decrease in strength. However, the elongation is negatively affected by increasing boron content, resulting in reduced ductility. The observed trends highlight the complex relationship between boron content, microstructure, and mechanical properties in Ti-Zr-B alloys.

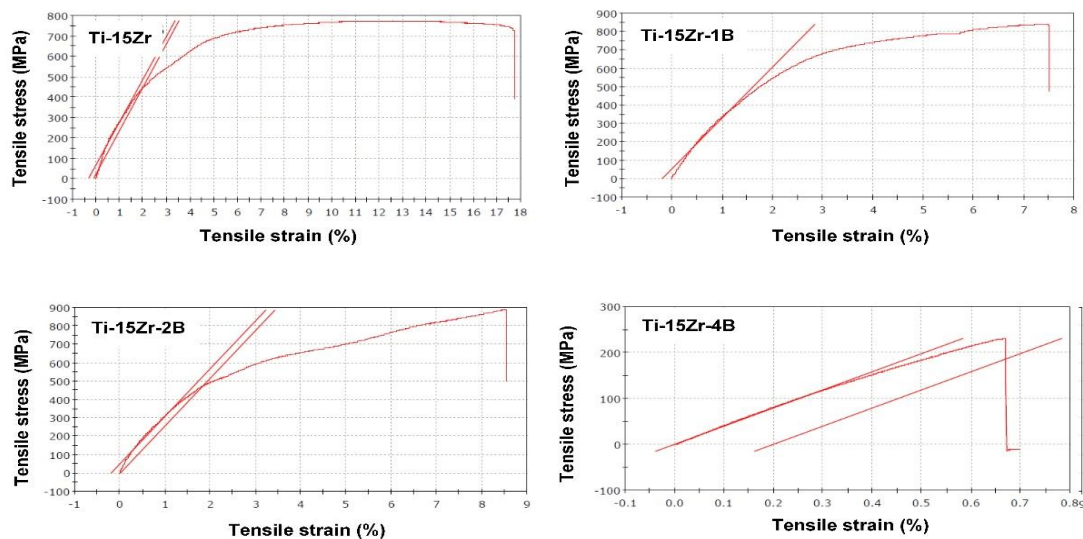


Figure 4. Variation of stress-strain curves according to boron ratio in Ti-15Zr alloy

CONCLUSION

The Ti15Zr-xB (x=0, 1, 2, and 4) alloys produced through vacuum arc melting method have shown promising results in terms of their structural and mechanical properties. The changes in the structural and mechanical properties of the alloys produced are briefly summarized below.

- The addition of boron resulted in the formation of the TiB intermetallic phase in the Ti15Zr-B alloys. No peaks corresponding to other intermetallic phases such as TiB₂ and ZrB were detected.
- The hardness of Ti-Zr-B alloys increases significantly as the boron content increases. The measured hardness values of 36.31, 39.50, 44.14, and 53.40 demonstrate a clear trend of increasing hardness with higher boron percentages.
- Tensile strength and yield strength generally increase with the addition of a small amount of boron (1-2%), indicating that boron can enhance the strength of the alloys. However, excessive boron content (4%) leads to a significant decrease in strength.
- Elongation decreases as the boron content increases, indicating a decrease in ductility. Higher boron content restricts plastic deformation, resulting in reduced elongation before fracture..

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Karadeniz Technical University University Scientific Research Projects Coordination Unit with Project number of FBA-2020-8810.

Conflict of Interest

Authors approve that to the best of their knowledge, there is not any conflict of interest or common interest with an institution/organization or a person that may affect the review process of the paper.

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Achmad, R., B. Budiawan and E. Auerkari (2017). "Effects of Chromium on Human Body." *Annual Research & Review in Biology* 13(2): 1-8.
- Chui, P. F. (2018). "Effect of boron content on microstructure and mechanical properties of Ti50Zr50 alloys." *Vacuum* 154: 25-31.
- Correa, D. R. N., P. A. B. Kuroda, M. L. Lourenco, M. A. R. Buzalaf, M. E. Mendoza, B. S. Archanjo, C. A. Achete, L. A. Rocha and C. R. Grandini (2018). "Microstructure and selected mechanical properties of aged Ti-15Zr-based alloys for biomedical applications." *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 91: 762-771.
- Correa, D. R. N., F. B. Vicente, T. A. G. Donato, V. E. Arana-Chavez, M. A. R. Buzalaf and C. R. Grandini (2014). "The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications." *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 34: 354-359.
- Demirci, S., M. S. Kaya, A. Dogan, S. Kalay, N. O. Altin, A. Yarat, S. H. Akyuz and F. Sahin (2015). "Antibacterial and cytotoxic properties of boron-containing dental composite." *Turkish Journal of Biology* 39(3): 417-426.
- Ge, H., Z. Li, L. Jiang, Q. Li, C. Geng, X. Yao, X. Shi, Y. Liu and J. Cao (2019). "Cr (VI) induces crosstalk between apoptosis and autophagy through endoplasmic reticulum stress in A549 cells." *Chemico-Biological Interactions* 298: 35-42.
- Grandin, H. M., S. Berner and M. Dard (2012). "A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants." *Materials* 5(8): 1348-1360.
- Ho, W. F., W. K. Chen, S. C. Wu and H. C. Hsu (2008). "Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys." *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 19(10): 3179-3186.
- Ho, W. F., C. H. Cheng, C. H. Pan, S. C. Wu and H. C. Hsu (2009). "Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys." *Materials Science & Engineering CBiomimetic and Supramolecular Systems* 29(1): 36-43.
- Jiang, F., W. Zhu, C. Zhao, Y. Li, P. Wei, T. Wan, H. Ye, S. Pan and F. Ren (2019). "A strong, wear- and corrosion-resistant, and antibacterial Co-30 at.% Cr-5 at.% Ag ternary alloy for medical implants." *Materials & Design* 184: 108190.
- Kaczmarek, M., M. U. Jurczyk, A. Miklaszewski, A. Paszel-Jaworska, A. Romaniuk, N. Lipinska, J. Zurawski, P. Urbaniak and K. Jurczyk (2016). "In vitro biocompatibility of titanium after plasma surface alloying with boron." *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 69: 1240-1247.
- Kobayashi, E., S. Matsumoto, H. Doi, T. Yoneyama and H. Hamanaka (1995). "Mechanical- Properties of the Binary Titanium-Zirconium Alloys and Their Potential for Biomedical Materials." *Journal of Biomedical Materials Research* 29(8): 943-950.
- Louzguina-Luzgina, L. V., D. V. Louzguine-Luzgin and A. Inoue (2009). "Effect of B addition to hypereutectic Ti-based alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 474(1-2): 131-133.

- Medvedev, A. E., A. Molotnikov, R. Lapovok, R. Zeller, S. Berner, P. Habersetzer and F. Dalla Torre (2016). "Microstructure and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 62: 384-398.
- Pan, Y. F., C. Zhang, J. X. Zhang, L. Huang, X. Y. Yang, Y. Dui and F. H. Luo (2019). "Thermodynamic Modeling of the B-Ti-Zr System Over the Whole Composition and Temperature Ranges." *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 40(3): 364-374.
- Pereira, C., E. Eskelson, V. Cavalli, P. Liporoni, A. Jorge and M. d. Rego (2011). "Streptococcus mutans Biofilm Adhesion on Composite Resin Surfaces After Different Finishing and Polishing Techniques." 36(3): 311-317.
- Sopchenski, L., S. Cogo, M. F. Dias-Ntipanyj, S. Elifio-Espósito, K. C. Popat and P. Soares (2018). "Bioactive and antibacterial boron doped TiO₂ coating obtained by PEO." *Applied Surface Science* 458: 49-58.
- Tamirisakandala, S., R. B. Bhat, J. S. Tiley and D. B. Miracle (2005). "Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition." *Scripta Materialia* 53(12): 1421-1426.
- Ulusik, I., H. C. Karakaya and A. Koc (2018). "The importance of boron in biological systems." *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 45: 156-162.
- Xia, C. Q., X. J. Jiang, X. Y. Wang, Y. K. Zhou, Z. H. Feng, C. L. Tan, M. Z. Ma and R. P. Liu (2015). "Structure and mechanical properties of as-cast (ZrTi)_(100-x)B_x alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 637: 90-97.
- Xia, C., Zhang, X., Liu, S., Chen, B., Tan, C., Zhang, X., Ma, M. and Liu, R. (2018). "Thermo-mechanical processing, microstructure and mechanical properties of TiZrB alloy." *Materials Science and Engineering: A* 712: 350-357.
- Xue, X., Y. Wang and H. Yang (2013). "Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity." *Applied Surface Science* 264: 94-99.
- Zhang, C. J., F. T. Kong, S. L. Xiao, E. T. Zhao, L. J. Xu and Y. Y. Chen (2012). "Evolution of microstructure and tensile properties of in situ titanium matrix composites with volume fraction of (TiB plus TiC) reinforcements." *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 548: 152-160.
- Zhu, J., A. Kamiya, T. Yamada, W. Shi and K. Naganuma (2003). "Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys." *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 339(1-2): 53- 62.

Atf İçin: Ramazanoğlu, B. ve Kaya, N. (2024). Çimento Esaslı Kompozitlerde Çatlak Oluşumu ve Çatlak Kontrolünde Lif Kullanımının ve Karışım Parametrelerinin Etkisi: Derleme. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 422-436.

To Cite: Ramazanoğlu, B. & Kaya, N. (2024). Effect of Fiber Usage and Mixture Parameters on Crack Development and Crack Control in Cement Based Composites: Review. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 422-436.

Çimento Esaslı Kompozitlerde Çatlak Oluşumu ve Çatlak Kontrolünde Lif Kullanımının ve Karışım Parametrelerinin Etkisi: Derleme

Berfin RAMAZANOĞLU^{1*}, Necim KAYA²

Öne Çıkanlar:

- Lifli kompozitlerin temel mühendislik özellikleri
- Lifli kompozitlerde çatlak gelişim mekanizması
- Karışım parametrelerinin çatlak gelişimine etkisi

Anahtar Kelimeler:

- Beton
- Beton bileşenleri
- Çatlak gelişimi
- Dayanım

ÖZET:

Beton, yüksek basınç dayanımlarını karşılayabilmesine rağmen doğası gereği çekme ve eğilme dayanımı düşük olduğundan çatlak oluşumuna karşı hassas bir yapı malzemesidir. Beton, çok fazlı kompozit bir malzeme olup, davranışı kendisini oluşturan bileşenlerin özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir. Her bir karışım parametresinin çatlak gelişim mekanizması üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Mevcut derleme çalışmasında çimento esaslı malzemelerde çatlak gelişim mekanizması ve karışım parametrelerinin çatlak oluşum mekanizması üzerine olan etkileri özellikle son 10 yılda yapılan çalışmalar esas alınarak geniş bir literatür taramasıyla araştırılmıştır. Literatür araştırması sonucunda, düşük su/çimento oranı, parçacık boyutu dağılımı ve karışım oranlarının optimize edilmesiyle maksimum agrega parçacık yoğunluğunun elde edilmesi, çimentonun bir kısmının optimum miktarda mineral katkı ve nano malzemelerle değiştirilmesi, gevrek özellik gösteren çimento matrisinin çeşitli liflerle hibrit kombinasyonun, betonun dayanımını, sünekliğini ve tokluğunu iyileştirerek çatlak oluşumuna karşı dayanımı arttırdığı anlaşılmıştır.

Effect of Fiber Usage and Mixture Parameters on Crack Development and Crack Control in Cement Based Composites: Review

Highlights:

- Basic engineering properties of fiber composites
- Crack development mechanism in fibers composites
- Effect of mixing parameters on crack development

Keywords:

- Concrete
- Concrete components
- Crack development
- Strength

ABSTRACT:

Although concrete can meet high compressive strength, it is a building material that is sensitive to crack formation due to its inherently low tensile and bending strength. Concrete is a multi-phase composite material, and its behavior varies depending on the properties of the components that make it up. Each mixture parameter has significant effects on the crack development mechanism. In the current review study, the crack development mechanism in cement-based materials and the effects of mixture parameters on the crack formation mechanism were investigated with an extensive literature review, especially based on the studies carried out in the last 10 years. As a result of the literature research, obtaining maximum aggregate particle density by optimizing low water/cement ratio, particle size distribution and mixture ratios, replacing some of the cement with optimum amount of mineral additives and nano materials, hybrid combination of brittle cement matrix with various fibers, increasing the strength of concrete, It has been understood that it increases the resistance against crack formation by improving its ductility and toughness.

^{1*}Berfin RAMAZANOĞLU ([Orcid ID: 0000-0001-5263-1531](https://orcid.org/0000-0001-5263-1531)), Batman Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Batman, Türkiye

²Necim KAYA ([Orcid ID: 0000-0003-1478-761X](https://orcid.org/0000-0003-1478-761X)), Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Batman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Berfin RAMAZANOĞLU, e-mail: berfinramazanoglu@gmail.com

GİRİŞ

Beton, inşaat sektöründe yaygın kullanılan bir yapı malzemesidir (Jiao ve ark., 2017). Beton, yüksek basınç dayanımlarını karşılayabilmesine rağmen sınırlı çekme ve eğilme dayanımına sahip olduğundan (Badugea ve ark., 2021), çatlak oluşumuna karşı oldukça duyarlı bir malzemedir (Tittelboom ve De Belie, 2013; Khalilpour ve ark., 2019; Sidiq ve ark., 2019). Beton bünyesinde meydana gelen ve ilk olarak mikro boyutta olan çatlaklar giderek makro boyuta ulaşarak beton dayanıklılığını olumsuz etkilemektedir. Zamanla büyüyen çatlakların neden olduğu zararlar çatlak onarımının zorlaşmasına ve yapının tamamen yıkılmasına neden olmaktadır (Tittelboom ve De Belie, 2013; Scherer, 2015; Sidiq ve ark., 2019). Bu yüzden dayanımı yüksek betonların tasarlanması günden güne daha çok önem kazanmaktadır. Mevcut derleme çalışmasında, başta geleneksel beton olmak üzere çimento esaslı malzemeleri oluşturan bileşenlerin çatlak gelişim mekanizmasına olan etkileri geniş bir literatür araştırması ile incelenmiştir. Literatür araştırmasının çoğunluğunu derleme makalelerinin oluşturmasının yanı sıra konu ile alakalı özgün araştırmalar da incelenmiştir. Literatür araştırması yapılırken özellikle son 10 yıldaki çalışmalar incelenmiştir.

Yapı Elemanlarında Çatlak Sınırı

Betonun çekme mukavemeti basınç mukavemetine göre oldukça sınırlıdır ve çekme gerilmeleri betonun çekme kapasitesini aştığında betonarme elemanlarda çatlak oluşumu kaçınılmazdır. Çoğunlukla elemanlar öngörülen kullanma yüklerinden daha düşük yük seviyesinde bulduklarından normal durumlarda çatlağa rastlanmaz. Öngörülen kullanma yükü seviyelerine ulaşıldığında oluşacak çatlakların genişliklerinin yapı görünüşünü bozmamasını ve donatıda korozyona neden olmamasını sağlayacak biçimde sınırlandırılması gerekir. İzin verilecek çatlak genişliği elemanın yapı içinde nerede bulunduğu (dış koşullara açık/açık değil), yapının türüne (su deposu, bina) gibi birçok değişkene bağlıdır. Yapıyı kullananlara güvensizlik hissi vermeyen çatlak genişliği 0.25~0.40 mm dolaylarındadır. TS 500 standardında çatlak genişlik sınırları, yapı içi normal çevre koşulları için 0.4 mm, yapı içi nemli ve yapı dışı normal çevre koşulları için 0.3 mm, yapı dışı nemli çevre koşulları için 0.2 mm ve yapı içi ve dışı agresif çevre koşulları için 0.1 mm olarak sınırlandırılmıştır (TS 500, 2000).

Lifli betonlarda liflerin asıl etkisi ilk çatlamalardan sonra olmaktadır. İlk çatlak oluşumundan sonra lifler çatlakları köprülemekte ve çatlak boyunca gerilimi aktarma yeteneğine sahip olduklarından çatlama sonrası betonun davranışını ve betonun tokluğunu iyileştirmektedirler (Afroughsabet ve ark., 2016).

Karışım Parametreleri

Lif

Düşük çatlak direnci, beton için oldukça önemli bir dayanım problemi olduğundan betonun taze ve sertleşmiş özelliklerini iyileştirmek için birçok araştırma yapılmış ve yöntem geliştirilmiştir. Dayanımı yüksek yeni beton teknolojilerine duyulan ihtiyaç talebinin artması bu çalışmaları yoğunlaştırmıştır (Hassanpour ve ark., 2012; Afroughsabet ve ark., 2016; Shaikh ve ark., 2020; Biswas ve ark., 2021). Kullanım alanı veya kullanılan yapıya göre betondan farklı performanslar beklenmekte ve bu beklentiler ancak özel betonlarla karşılanabilmektedir. Lifli beton, özel beton türlerinden biri olup, beton ve çimentolu malzemelerde çeşitli özelliklerde liflerin kullanımı esasına dayanmaktadır. Farklı özellikleri ve kullanım alanları bakımından birçok lif türü vardır (Akin ve ark., 2022). Lif takviyeli beton, kırılğan yapıdaki çimento hamurunun çeşitli fiberlerle güçlendirilmesiyle elde edilmekte (Akeed M. ve ark., 2022), matris içine rastgele yayılmış lifler matristeki çatlak yayılmasına ve çatlak genişlemesine direnerek kırılğanlığı azaltmakta hem statik hem darbe yükleri altında betonun çatlama

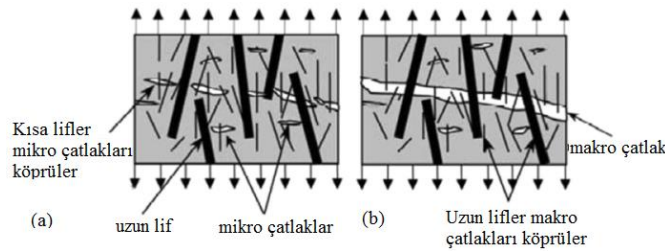
sonrası sünekliliğini, betonun dayanımını ve enerji yutma kapasitesini iyileştirmektedir. (Yoo ve Banthia, 2019; Wu ve ark., 2020; Akeed M. ve ark., 2022). Çeşitli malzemelere liflerin eklenmesiyle dayanım özelliklerini iyileştirmeye yönelik çalışmaların ele alınması eskilere dayanmaktadır. Kerpiç malzemesinin bitkisel elyaf ve samanla karıştırılarak kullanılması 4500 yıl öncesine dayanmaktadır (Kozak, 2013). Günümüzde laboratuvar ortamında lifli beton çalışmaları yaygınlaşmaktadır ve son yıllarda bu betonlarla ilgili yapısal boyutlardaki çalışmalar da artış göstererek bu betonların gerçek yapılarda kullanılması için önemli adımlar atılmaktadır. Yakın geçmişte, yaklaşık 100 yıl öncesine kadar asbest lifleri, 50 yıl öncesine kadar selüloz lifler, 30 yıl öncesine kadar polipropilen ve cam lifleri güçlendirme materyali olarak kullanılmıştır. Günümüzde lifli beton üretiminde, hedeflenen amaç doğrultusunda çelik liflerin en yaygın şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra son yıllarda yapılan çalışmalarda bu liflere alternatif olabileceği düşünülen doğal lifler ile ilgili yapılan çalışmaların sayısında da artış söz konusudur (Kızılkıran ve ark., 2014). Çeşitli lif türleri içerisinde, çelik lifler en yaygın kullanılan lif türüdür. Çelik lifi sırasıyla polipropilen, cam ve diğer lif türleri takip etmektedir. Çelik lifler, yüksek narinlik, daha kompleks geometri, yüksek paslanma direnci, yüksek elastisite modülü, yüksek yük taşıma kapasitesi, zorlu çevreye karşı direncinin daha yüksek olması ve çoğunlukla yüksek dayanıma sahip olduklarından dolayı daha çok tercih edilmektedir (Türkmenoğlu ve Varol, 2016; Demirhan, 2017). Doğal lifler, kolaylıkla elde edilebilen lif türlerinden olup diğer liflere kıyasen çok yüksek performans sergilemese de doğal liflerin kullanımı, çevresel etkileri azaltmakta ve yeşil bina uygulamaları için önem arz etmektedir. Polipropilen lifler ise hafiflikleri ve korozyona dayanıklılıklarıyla öne çıkmaktadır. Özellikle yangın dayanımının öne çıktığı kullanım alanlarında polipropilen liflerin tercih edilmesi oldukça önemlidir. Sertlik, korozyona dayanıklılık ve diğer malzemelerle fazla tepkimeye girmemesi cam liflerin tipik özelliklerindedir. Ayrıca hafif, esnek ve ekonomik olmaları, cam liflerini endüstriyel uygulamalarda tercih edilen lif türü yapmaktadır (Kurt, 2006). Kullanılacak olan lifin verimliliği lifin özelliklerine bağlı olup, lif-matris özellikleri, lif içerme hacmi, lif narinlik oranı, lif geometrisi, lif türü, lifin yapısı, lifin beton matrisi içinde homojen dağılımı lif verimliliğinde etkili olmaktadır (Türkmenoğlu ve Varol, 2016).

Hibrit lif

Uygulamalarda kullanılan geleneksel lif takviyeli beton, genellikle tek tip lif içermektedir. Lif takviyeli betonun karakteristikleri, lifin hacimsel oranına ve özelliğine bağlıdır ve her bir lif tipi bazı özel işlevsellikler bakımından etkili olabilmektedir. Betondaki kırılma aşamalı ve çok ölçekli bir süreçtir. Bu nedenle tek tip lif sadece bir seviyede ve şekil değiştirmelerin olduğu sınırlı bir bölge içinde etkili olabilmektedir ve istenilen performansa ulaşılamamaktadır. Bu nedenle, beton malzemelerin özelliklerini en iyi şekilde kullanmak ve betonarme elemanların mekanik performanslarını geliştirmek için çimento esaslı kompozitlerde değişik yapısal tepkileri, boyutları ve işlevleri olan lif kombinasyonları kullanmaya başlanmıştır. Bu amaçla birden çok süreksiz lif tipinin karışımı ile geleneksel beton matrisinin birleşiminden elde edilen lif takviyeli betona karma lif takviyeli beton denilmektedir (Türk ve Kına, 2017). İki ya da daha fazla liflerin kullanılmış olduğu bu sistemlerde, lifler arasında olumlu bir etkileşim oluşmakta ve münferit olarak kullanılan her bir lifin yalnız başına gösterdiği performansın toplamı karma sistemlerde elde edilmektedir. Farklı özelliklere sahip olan liflerin belirli oranlarda kombine edilmesi ile oluşan bu pozitif etkileşim olan sinerjinin neticesi olarak karma lif donatılı betonların mekanik performansı daha dengeli olduğundan dolayı hem mukavemette hem de deformasyon kapasitesinde önemli ölçüde iyileşmeler gözlemlenmektedir (Demirhan, 2017).

İki veya daha fazla tipte lif kullanılan hibrit lif takviyeli betonlarda mekanizmalar 3 gruba ayrılmaktadırlar. Birinci mekanizmada rölatif olarak esnek olan lif tipi, çatlak sonrası bölgedeki

tokluğun ve şekil değiştirme kapasitesinin artmasına öncülük ederken, daha güçlü ve daha rijit olan lif tipi, uygun ilk çatlak dayanımı ve nihai dayanım sağlamaktadır. İkinci mekanizmada daha küçük olan lif tipi, mikro çatlakları köprülemekte ve böylece çatlakların büyümesini kontrol ederek çatlakların birleşmesini geciktirmektedir. Bu durum, kompozitin daha yüksek çekme dayanımına sahip olmasını sağlamaktadır. İkinci lif daha büyüktür ve bu tip lifle makro çatlakların yayılmasının engellenmesi amaçlanır ve böylece kompozitin kırılma tokluğunda önemli artışa neden olur. Küçük boyuttaki lifler (mikro lifler) çimento hamurundaki ve harç fazındaki çatlakların birleşmesini geciktirir ve bu fazlardaki görünür çekme dayanımını artırır. Üçüncü mekanizmada ise kompozitin üretim kolaylığı ve plastik rötre gibi taze ve erken yaş özelliklerini iyileştirmeyi amaçlayan lif tipi ile mekanik özellikleri geliştiren diğer bir lif tipinden oluşan karma liflerdir (Türk ve Kına, 2017).



Şekil 1. Farklı boyuttaki hibrit lifin etkisi, (a) birinci faz ve (b) yüklemenin ikinci fazı (Pakravan ve ark., 2017)

Lif (mono-hibrit) donatılı betonların mekanik özellikleri

Liflerin tipi, içeriği, en-boy oranı, uzunluğu gibi farklı parametreleri takviyeli betonların özelliklerini etkilemektedirler. İncelenen çalışmalar sonucunda yüksek performanslı lifli betonların basınç dayanımlarının lifsiz betondan daha yüksek olduğu genel sonucuna varılmaktadır. Bunun yanı sıra literatürde basınç dayanımına ilişkin çelişkili sonuçların bildirildiği durumlarda mevcuttur. Liflerin etkilerini inceleyen Song ve Hwang, farklı oranlarda kullanılan (%0.5- %1-%1.5%-2) çelik lifin basınç dayanımı üzerinde etkilerini incelediğinde çelik lifin basınç dayanımını arttırdığı, maksimum basınç dayanımının %1.5 oranında lif ilave edilen betondan elde edildiğini bildirmişlerdir. Elde edilen basınç dayanımı lifsiz betonun basınç dayanımından %15.3 daha yüksek değerde bulunmuştur (Afroughsabet ve ark., 2016).

Guleria ve Kamboj'un yaptığı incelemeler neticesinde çelik lif takviyeli betonun, yapının mekanik özelliklerinde iyileşmelere katkı sağladığı görülmüştür. Çelik lif takviyesi betonun eğilme dayanımı arttırmakta, çatlama dayanımını azaltarak betonun çatlama davranışını iyileştirmektedir. Bunlara ek olarak yapının tokluğunda ve enerji yutma kapasitesinde de gelişim görülmektedir. Optimum çelik lif takviyesi (%1.5) betonun basınç dayanımını, kabarma direncini, sünekliğini, çekme dayanımını arttırmıştır. Yapılan inceleme sonucuna göre çelik lif ilavesi, ilavesiz betona kıyasla betonun kesme mukavemetinde de artışa sebep olmuştur. Çelik lifin bir diğer olumlu etkisi darbe direncini ilavesiz betonunkinden 8-10 kat daha fazla arttırması olmuştur. Yapılan incelemenin bir diğer önemli sonucu ise dayanım için oldukça önemli bir sorun olan korozyon direnci ile ilgilidir. Çelik lif ilavesi betonun korozyon direncini ilavesiz betona göre arttırmıştır. Çelik lif ilaveli beton geleneksel betona kıyasla daha az korozyon göstermiştir. %2'lik oranda lif ilavesinin de betonun eğilme dayanımını %55 daha fazla arttırdığı gözlemlenmiştir (Guleria ve Kamboj, 2016).

Zhang ve Maaalej'in yapmış olduğu bir başka çalışma da normal beton, çelik lifli beton ve hibrit (çelik + polipropilen) lifli beton üzerinde yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda çelik lifli betonun darbe direncinin normal betondan daha iyi olduğu, hibrit lifli betonunda çelik lifli betondan daha iyi darbe direnci gösterdiği gözlemlenmiştir (Soufeiani ve ark., 2016).

Banthia ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada hibrit lif takviyesinin etkisi eğilme ve kesme kuvveti altında incelenmiştir. Referans olarak geleneksel beton karışımı, tek lifli beton karışımları ve iki lifli hibrit kompozit karışımlar çeşitli lif kombinasyonları kullanılarak dökümler gerçekleştirilmiştir. İki tip makro çelik lif ve selüloz lif incelenmiştir. Eğilme altında incelenen hibrit lifli kompozitlerde, çelik lif ile selüloz lif arasında pozitif bir sinerji oluşmuştur. Tek başına betonun tokluğuna etki etmeyen selüloz lif, çelik lifin varlığında tokluğa etkili bir katkı sağlamıştır. Daha büyük çatlak genişliğinde ise selüloz lif verimini kaybettiğinde bu sinerjinin azaldığı gözlemlenmiştir (Mukhopadhyay ve Khatana, 2015).

Literatürdeki araştırmaları incelendiğimizde farklı narinlik, farklı şekil ve farklı türdeki liflerin hibritlenmesinin çimento esaslı kompozitlerde değişik yapısal tepkileri, boyutları ve işlevleri olan lif kombinasyonları kullanılmasının, lif kullanılmayan veya tek tip lif içeren kompozitlere göre fiziksel ve mekanik özelliklerinde olumlu yönde iyileşmeler olduğu görülmüştür. Bu yüzden liflerin hibritlenmesi önerilmektedir (Fehmi Çivici, 2016; Türk ve Kına, 2017). Hibrit lif kullanımı betonun basınç dayanımı, tokluğunu, çekme dayanımını, eğilme dayanımını, bükülme dayanımını, çatlak direnci gibi mekanik özellikleri tek tip lif içeren betona kıyasla daha fazla arttırdığından araştırmacılar hibrit lif kullanımını önermektedirler (Khan ve ark., 2017).

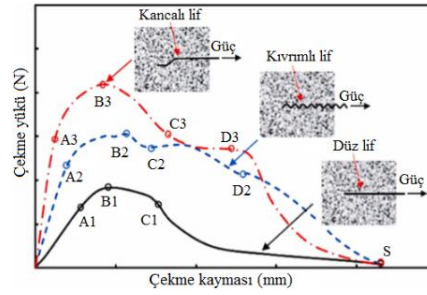
Lif performansını etkileyen faktörler

Lif takviyeli beton kompozit bir malzeme olduğundan, lif tipi, içeriği, boy/çap oranı, uzunluğu, matris özellikleri, liflerin matris içinde dağılımı, liflerin oryantasyonu gibi özellikler lif takviyeli betonun özelliklerini etkilemektedirler (Türkmenoğlu ve Varol, 2016).

Lif tipi

Gevrek davranış gösteren kompozitlerin mekanik davranışları, liflerin çatlak köprüleme performansından etkilendiğinden tüm lif türlerinin kullanılmasıyla lif donatılı betonların performansı iyileşmektedir. Lifler, yüksek yüzey alanına sahip olduğundan karışımın vizkozitesini arttırmaktadır. Diğer karışım parametrelerine de bağlı olarak tazen betonun işlenebilirliği, genel olarak liflerin eklenmesiyle azalmaktadır (Demirhan, 2017). Lif türlerinin farklılığı işlenebilirlik üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Sert liflere kıyasen elastik liflerin kullanımında işlenebilirlikte daha az kayıp meydana gelmektedir (Akeed M. H. ve ark., 2022). Literatürdeki çalışmalar sonucunda çelik liflere kıyasen polipropilen lif kullanımında işlenebilirlikte daha az kayıp meydana geldiği gözlemlenmiştir (Demirhan, 2017).

Düz, kanca ve oluklu lifler en çok kullanılan çelik lif tipleridir. Düz liflerle karşılaştırıldığında kancalı çelik lif akma gerilmesini daha fazla arttırmaktadır. Deforme olmuş lifin hem yapışkan hem de ankraj etkisi olduğundan deforme olmuş lifler düz liflerden daha fazla çekme dayanımı sağlayarak çatlakların daha verimli bir şekilde köprülenmesini sağlamaktadır (Akeed M. H. ve ark., 2022). Wille ve Naaman'ın çengel uçlu ve düz liflerle yapılan çalışmalar sonucunda çengel uçlu liflerde düz liflere oranla daha yüksek lif gerilimi elde edildiğini bildirmişlerdir. Ultra yüksek performanslı betonun gerilme dayanımı ve çatlak sonrası gerilme kapasitesi kısa düz çelik liflere kıyasla deforme olmuş (bükülmüş ve kancalı) çelik lifler kullanılarak önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada Yoo ve Yoon bükülmüş çelik lifli ultra yüksek performanslı kirişlerin, kısa ve düz çelik lifli kirişlerden daha yüksek eğilme dayanımı verdiği gözlemlenmiştir. Lif geometrisinin (şeklinin) basınç dayanımı üzerindeki etkisini incelemek için düz ve bükülmüş çelik lifler ile yapılan bir çalışmada basınç dayanımında gözlenen gelişmelerin, eğilme ve çekme dayanımlarında gözlenen gelişmelere kıyasla daha önemsiz olduğu anlaşılmıştır (Yoo ve Banthia, 2016).



Şekil 2. Farklı şekilli çelik liflerin tipik çekme yük-kayma eğrilerinin karşılaştırılması (Akeed M. H. ve ark., 2022)

Lif uzunluğu, çapı ve narinliği

Lif boyunun lif çapına oranı lifin narinlik oranı olarak tanımlanmaktadır. Eğilme dayanımındaki artış lifin boy/çap oranına bağlıdır. Boy/çap oranı ne kadar yüksekse eğilme dayanımı, çatlama sonrası dayanım o kadar yüksek olmaktadır. Bunu nedeni daha büyük boy/çap oranına sahip liflerin daha etkili daha büyük lif-matris bağ alanına sahip olmasıdır (Tiberti ve ark., 2018; Akeed M. H. ve ark., 2022). Bunun yanı sıra lif narinliğinin artması topaklaşma riskini arttıracığından malzemenin performansını kötü etkilemektedir. Narinlik oranının düşük tutulması lif dağılımını kolaylaştırmaktadır. Genel olarak lif donatılı betonlarda narinlik oranı 20 ile 100 arasında olan lif türleri kullanılmaktadır (Demirhan, 2017). Her ne kadar narinliğin artması, lifli betonun performansını arttırsa da betonun işlenebilirliği açısından bu değer 100 gibi bir değerle sınırlı kalması önerilmektedir (Sarı, 2013). Yoo ve arkadaşları, ultra yüksek performanslı lif takviyeli betonun tek eksenli ve çift eksenli gerilmeler altında eğilme performansını ve kırılma enerjisi kapasitesini farklı uzunluklara sahip çelik lifler kullanarak incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda lif boyunun artmasıyla lif-matris arası bağlanma alanı arttığından betonun kırılma enerjisinin, eğilme dayanımının, tokluğunun fark edilir şekilde iyileştiği gözlemlenmiştir (Yoo ve Banthia, 2016).

Yazıcı, yapmış olduğu çalışmada değişik oranlarda kısa ve uzun çelik kullanımının betonun özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada bu amaçla s/ç oranı 0.50 olan betonlarda uzunlukları 40 mm ve 60 mm olan 0.75 mm çaplı (l/d oranı 40 ve 60) çelik lifler kullanılmıştır. Çelik lifler betonlara hacimce %0, %0,5, %0,75 ve %1 oranlarında katılmıştır. Betonda çelik lif kullanımı ile kontrol betonuna kıyasla yarmada çekme dayanımının arttığı, bu artışın betona katılan çelik lif oranının artmasına bağlı olarak yükseldiği, yarmada çekme dayanımındaki artışın kısa liflerde %35'e, uzun liflerde ise %63'e varan oranlara ulaştığı, uzun çelik liflerin kısa liflere kıyasla yarmada çekme dayanımını daha fazla etkilediği görülmüştür (Yazıcı, 2017). Kızılırmak ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, çok kancalı yeni nesil liflerin (4D,5D) dozaj ve narinlik (boy/çap) oranının yüksek dayanımlı betonun statik ve darbe eğilme yükleri altında dayanım ve kırılma enerjisi gibi özelliklerine etkileri geleneksel 3D lifler ile karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda darbe yükleri altında en iyi performans, narinlik oranı 80 olan 4D ve narinlik oranı 65 olan 5D lifli yüksek dayanımlı betonlardan elde edilmiştir (Kızılırmak ve ark., 2019). Literatürdeki araştırmalardan çıkan genel sonuçlara bakıldığında lif narinliğinin önerilen optimum miktara kadar (100) artmasının beton performansını iyileştirdiği görülmektedir (Alkayış ve Başyigit, 2021).

Lif hacminin etkisi

Lif takviyeli betonlarda hacimce lif kullanım oranı temelde 3 grupta sınıflandırılmaktadır. En düşük lif içeriği olarak %1'den az oranda lif kullanılarak büzülme çatlaklarını engellemek, orta hacimde %1-%2 oranında lif kullanılarak darbe direnci, eğilme mukavemeti ve betonun diğer mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, yüksek hacim içeriği ile %2'den fazla lif kullanılarak yüksek mekanik özelliklerin elde edilmesi amaçlanmaktadır (Guleria ve Kamboj, 2016; Soufeiani ve ark., 2016). Liflerin

hacimce kullanım oranı malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Lif donatılı betonlarda lif kullanım oranı %2-3 arasında kullanılabilmekte ve bu oran betonun kullanım amacına göre değişiklik göstermektedir (Demirhan, 2017). Çelik lifli betonlar için ACI 544 standardına göre lif hacim oranı %0.5-1.5 arasında olmalıdır (Alkayış ve Başyigit, 2021). Artan lif içeriği, azaltılmış paketleme yoğunluğu ve lifler arası artan sürtünme ve bunların katı malzemelerle etkileşiminin artması nedeniyle çimentolu malzemelerin akma stresini ve vizkozitesini artırarak işlenebilirliğini, kötü etkilemektedir. Bunun yanı sıra lif miktarının artması homojen dağılımı zorlaştırarak lif kenetlenme olasılığını artırarak topaklaşmalara sebep olmaktadır (Akeed M. H. ve ark., 2022).

Şahan ve Ünsal, çelik lif takviyeli beton kırımlarında lif oranının eğilme çarpma davranışına etkisi araştırmak amacıyla kontrol karışımının yanı sıra beton hacminin %0.25 (19.5 kg/m³), % 0.50 (39 kg/m³) ve % 0.75 (58.5 kg/m³) oranlarında çelik lif takviyeli kırımlar üretilmiştir. Kırımlar üzerinde basınç, eğilme ve aletli ağırlık düşürme deneyleri yapılmıştır. Ayrıca ağırlık düşürme deneyleri sonucunda kırılma ortasında meydana gelen çatlak genişliği ölçümü yapılmıştır. Yapılan deneylerde, çelik lif takviyeli betonların kontrol numunesine kıyasla ani kırılmaya karşı daha dirençli olduğu, çelik lif miktarının artması ile oluşan çatlak genişliklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda çelik lifin betonun statik ve dinamik özelliklerine olumlu etkilerinin olduğu görülmüştür (Şahan ve Ünsal, 2021).

Yazıcı, değişik oranlarda kısa ve uzun çelik lif kullanımının betonun özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Çelik lifler betonlara hacimce % 0, % 0.5, % 0.75 ve % 1 oranlarında katılmıştır. Çalışma sonucunda lif oranının artmasıyla betonun sünekliğinin arttığı görülmüştür (Yazıcı, 2017). Şimşek ve arkadaşlarının farklı oranlarda (%0.0, %0.10, %0.15 ve %0.20) lifli betonun mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada, lif oranının artmasının betonun eğilme ve aşınma direncini arttırdığını gözlemlemişlerdir (Şimşek ve ark., 2021). Literatürdeki araştırmalardan çıkan genel sonuçlara bakıldığında lif kullanım oranının artması lif türüne göre değişiklik göstermektedir. Çelik liflerin %1 ve %2 oranında kullanılmasının en iyi performansı verdiği görülmektedir (Alkayış ve Başyigit, 2021; Şahan ve Ünsal, 2021).

Lif dağılımı

Lif dağılımı liflerin düzenini göstermekte ve birim alan başına düşen lif sayısının tüm kesitteki toplam lif sayısından sapması olarak ölçülmektedir. Matris içine homojen dağılan lifler betonun eğilme dayanımını arttırmaktadır. Homojen lif dağılımı harcın lif yüzeyinde kapsüllenme etkisini artırarak, lif-matris ara yüzey özelliklerini iyileştirmektedir. Harcın vizkozitesi, lif dağılımı düzenlemek için kullanılmaktadır. Plastik vizkozite ile lif dağılım katsayısı artmaktadır. Artan dağılım katsayısıyla eğilme dayanımı, toklukta artmaktadır (Akeed M. H. ve ark., 2022).

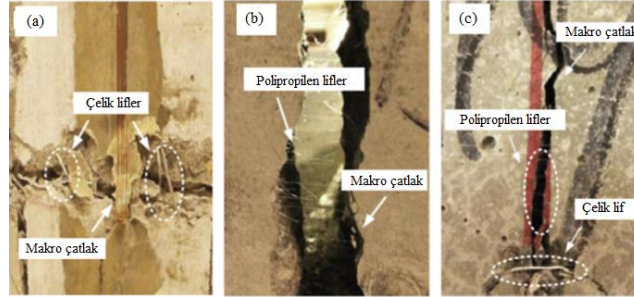
Lif oryantasyonu

Lif oryantasyonu (açısı) çekme yönünden 30 dereceden fazla olduğunda enerji dağıtma kapasitesi ve bağ dayanımı azalmaktadır. Yüksek eğilme dayanımı liflerin çekme yönüne yönlendirilmesiyle elde edilmektedir (Akeed M. H. ve ark., 2022). Liflerin performansı, liflerin gerilim yönünde çatlak açıklıklarına dik olarak hizalandığında maksimuma çıkmaktadır (Afroughsabet ve ark., 2016).

Çatlak kontrol mekanizması

Beton, iri agregaların varlığı ve sınır koşullarıyla kısıtlandığından dolayı büzülme ve termal gerilmelerin neden olduğu gözeneklere ve mikro çatlaklara sahip heterojen yapıda bir malzemedir. Bu nedenle, yüklem esnasında matris makro çatlak oluşmadan önce yükün bir kısmını liflere aktarmaktadır (Afroughsabet ve ark., 2016). Liflerin elastisite modülü matrisin elastisite modülünden daha yüksek olduğunda betonun çekme, eğilme, darbe ve kesme dayanımında artış gözlenmektedir (Demirhan, 2017). Lifli betonlarda liflerin asıl etkisi ilk çatlamalardan sonra olmaktadır. İlk çatlak oluşumundan sonra lifler

çatlakları köprülemekte ve çatlak boyunca gerilimi aktarma yeteneğine sahip olduklarından çatlama sonrası betonun davranışını ve betonun tokluğunu iyileştirmektedirler. Çelik lifler çatlak ilerlemesini sınırlayabilmektedir. Çelik liflerin çekme dayanımı sertleşmiş betonun çekme dayanımından daha yüksek olduğundan, lifli betondaki başarısızlık lif kaynaklı değil beton harcı ile lif arasındaki arayüz bağ dayanımının başarısızlığından kaynaklanmaktadır (Afroughsabet ve ark., 2016).



Şekil 4. Çatlak genişleme sırasında lif köprüleme etkisi; (a) çelik lif takviyeli beton, (b) polipropilen lif takviyeli beton, (c) hibrit lif takviyeli beton (Pakravan ve ark., 2017)

Lif-matris arayüzü

Kompozit malzemelerdeki arayüz, stres aktarımı sırasında çok önemli rol oynamaktadır. Arayüz geçiş bölgesinin mikro yapısı harcın mikro yapısından önemli ölçüde farklıdır. Bu yüzden lif-matris arayüzünün özelliklerinin ve etkilerinin dikkate alınması oldukça önemlidir. Matrisin partikül yapısı çimento esaslı kompozitlerde geçiş bölgesinin mikro yapısını etkilemektedir. Lif çevresindeki matris, harç matrisinden çok daha fazla gözenek yapısına sahiptir (Mukhopadhyay ve Khatana, 2015). Lif matris arayüz bölgesi zayıf bölge olduğundan çatlaklar bu bölgede oluşmaya başlamakta ve yayılmaktadır. Arayüzde oluşan ve gelişen çatlaklar betonun mekanik özelliklerini etkilemektedir (Afroughsabet ve ark., 2016). Yüksek dayanımlı lifli betonlarda optimum miktarda puzolanların çimento ikamesi olarak kullanılması arayüz gözenek yapısını iyileştirmektedir. Puzolanlar $Ca(OH)_2$ miktarını azaltarak, C-S-H jel miktarını arttırmakta daha yoğun daha homojen matris oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra nano malzemelerin kullanılmasıyla da elde edilen daha az gözenekli daha yoğun matris sayesinde mekanik özellikler iyileştirilebilmektedir (Akeed M. H. ve ark., 2022).

Nanomalzemeler

100 nm'den küçük tane boyutundaki nano malzemelerin, harç ve betona eklenmesiyle yapının mekanik özellikleri ve dayanımı iyileşmektedir. Nano parçalar boyutlarından dolayı dolgu görevi görmekte ve yüksek reaktiviteleri sayesinde gözenekleri azaltmakta, arayüzü iyileştirmekte buna bağlı olarak nano düzeydeki çatlak oluşumunun önüne geçerek, çatlak gelişimine karşı direnç sağlamaktadır (Singh ve ark., 2013; Chuah ve ark., 2014; Norhasri ve ark., 2017; Balapour ve ark., 2018; Paul ve ark., 2018; Reches, 2018; Nazar ve ark., 2020).

Nano malzemelerin matris içindeki dağılımı, nanoların reaktivitesini ve akıbetini etkilemektedir. Matris içinde homojen dağılmayan nano malzemeler topaklaşmaya sebep olduğundan, parçacıkların yüzey alanlarından bir kısmının kaplanmasına ve bu nedenle reaksiyon için kullanılmaz hale gelmelerine sebep olmaktadır. Nano malzemelerin homojen dağılımını sağlamak için kullanılan yöntemler ultrasonifikasyon yöntemi, su azaltıcılar ve sonikasyon yöntemidir (Chuah ve ark., 2014; Reches, 2018).

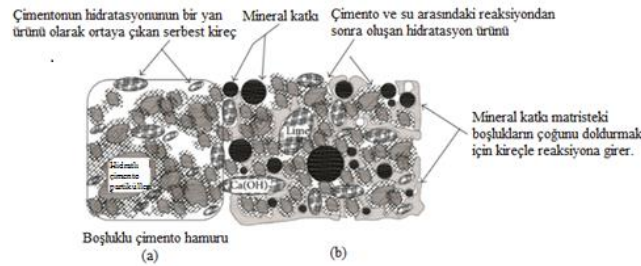
Nano malzemelerin mekanik özelliklere etkisi

Nano parçacıklar betonun gözenekliliğini azalttığından beton dayanımını olumlu yönde etkilemekte ve betonu iyileştirmektedir. Nano malzemelerin dahil edildiği çalışmaların sonuçları incelendiğinde nanoların gözenekleri doldurması, betonda istenmeyen malzeme olan kalsiyum hidroksiti

(Ca(OH)₂) tüketmesi, C-S-H jel oluşumunu artırarak arayüz geçiş bölgesini iyileştirmesi, daha yoğun matris oluşumuna katkı sağlaması betonun basınç ve eğilme dayanımını, kırılma tokluğunu, çekme dayanımını, çatlama karşı direncini arttırmaktadır. Nano malzemelerin hidratasyon ısısını yükseltmesi erken yaşta mekanik özelliklerin gelişmesine de katkı sağlamaktadır (Chuah ve ark., 2014; Paul ve ark., 2018; Reches, 2018).

Mineral katkı

Betonun birincil bağlayıcı malzemesi Portland çimentosudur (Rashad, 2014; Thomas ve ark., 2021). Standart Portland çimentosuyla üretilen beton bazı dayanım problemleriyle karşı karşıya kalabilmekte ve oluşan hasarların çözülmesi zor olabilmektedir (Rashad, 2014). Bu problemlerin önüne geçmenin en güzel alternatiflerinden biri sanayi yan ürünleriyle ya da doğal puzolanlarla çimentoyu kısmen değiştirmektir. Ek katkı çimentolar, tamamlayıcı çimento esaslı malzemeler olarak adlandırılmaktadır (Khan ve ark., 2014; Grace ve ark., 2019; Thomas ve ark., 2021; Tayeh ve ark., 2022). Tamamlayıcı çimento esaslı malzemeler, iyileştirilmiş işlenebilirlik ve yüksek dayanım için tercih edilmektedir. Standart çimentonun dayanımını etkileyen en önemli unsur hidratasyon sonucu oluşan sönmüş kireçtir. Sönmüş kireç asidik ortamlarda reaksiyona girerek düşük dayanıma sebep olmaktadır. Buna ek olarak yüksek çimento miktarına sahip betonlar çatlama karşı oldukça hassastır ve bu önemli bir dayanım problemidir. Mineral katkı kullanılarak bu etkilerin azaltılması, kontrol altında tutulması mümkün olmaktadır. Puzolanik malzemeler hidratasyon sonucu oluşan Ca(OH)₂ ile reaksiyona girerek sönmüş kireç miktarını azaltırken, agresif çevre faktörlerine karşı dayanımı artırmakta, reaksiyon sonucu oluşan ilave C-S-H jelleri jel yapısını kuvvetlendirmektedir. Artan jel dayanımıyla betonun mikro yapısı iyileşmekte, daha yoğun ve geçirimsiz bir yapı olduğundan basınç dayanımını ve çekme dayanımını arttırmaktadır. Yoğun beton yapısından dolayı çatlak oluşum direnci, donma çözünme direnci, klor geçirgenlik direnci, sülfat direnci, karbonatlaşma direnci artmaktadır (Ayub ve ark., 2014; Khan ve ark., 2014; Hossain ve ark., 2016; Gou ve ark., 2019; Grace ve ark., 2019; Tayeh ve ark., 2022). Mineral katkı arasında en çok kullanılan mineral katkı uçucu kül, silis dumanı, öğütülmüş yüksek fırın cürufu, metakaolindir (Ayub ve ark., 2014).



Şekil 5. (a) Gözenekli bir macuna neden olan kireç oluşumu. (b) kireç ve mineral karışımı arasındaki puzolanik reaksiyon (Ayub ve ark., 2014)

Su/çimento oranının çatlama etkisi

Su miktarı betonun hem taze hem de sertleşmiş özelliklerini üzerinde oldukça etkilidir. Su/çimento oranı betonun en zayıf bölgesi olarak tanımlanan arayüz geçiş bölgesinin dayanımını etkileyen bir faktördür. Arayüz geçiş bölgesi betonun davranışının ve kırılma enerjisinin belirlenmesinde, betonun mekanik davranışında önemli bir role sahiptir. Arayüz geçiş bölgesi, yapısından kaynaklı birçok mikro çatlak barındırmaktadır. Bu çatlaklar ileriki dönemde makro çatlaklara sebep olabileceğinden arayüz geçiş bölgesi, kırılma enerjisinin belirlenmesinde oldukça etkilidir. Su/çimento oranı düşük olan betonlar geçirgenliğin düşük olmasından dolayı yüksek dayanıma ve daha pürüzsüz bir kırılma yüzeyine sahip olmaktadır. Su/çimento oranının azaltılmasıyla harç ve arayüz geçiş bölgesindeki gözenekli yapıda

azalma meydana gelerek, harcın dayanımının, bağ gücünün, basınç ve eğilme dayanımının artmasına katkı sağlamaktadır (Zhang ve ark., 2018; Khalilpour ve ark., 2019). Güçlenen bağ sayesinde çatlak ilerlemesi arayüz geçiş bölgesinde meydana gelmeyerek, agrega üzerinden çatlağın ilerlemesine müsaade edecektir. Agrega üzerinden ilerleyen çatlak daha fazla enerji tüketeceğinden yüksek kırılma enerjisine sebep olacaktır. Yan ve arkadaşlarının farklı oranlarda su içeriğine sahip betonlar üzerinde yapmış olduğu çalışmada görüldüğü üzere; belirli seviyeye kadar (optimum) su miktarının artması kırılma tokluğunu arttırmış ancak giderek artan su/çimento oranlarında kırılma tokluğunda düşüş meydana getirmiştir. Su/çimento oranının artması kırılma enerjisinde azalmaya sebep olmuş ve buna bağlı olarak mikro çatlakların arayüz geçiş bölgesi yoluyla birleşmesine, mikro çatlakların makro çatlaklara dönüşmesine neden olarak daha büyük çatlak hasarlarının oluşmasına yol açmıştır. Bunun; artan su miktarının sebep olduğu gözenek artışından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Artan gözenekler enerji absorpsiyonunu azaltarak düşük kırılma enerjisine sebep olmuştur (Khalilpour ve ark., 2019). TS 10514'e göre çelik lif takviyeli betonda su/çimento oranı en çok 0.55 olmalıdır (TS 10514, 2015).

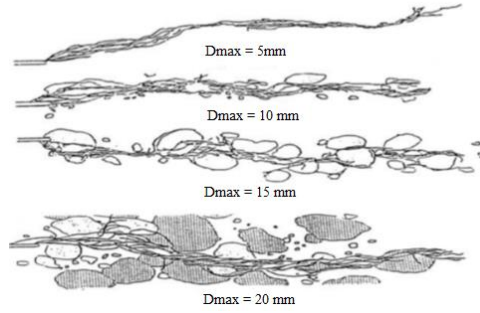
Agreganın etkisi

Agregalar belirli hacimlerde ve şekillerde olmayan inert granüler malzeme olarak tanımlanmaktadır. Agregalar kökenlerine göre doğal ve yapay, özgül ağırlıklarına göre hafif ve ağır, tane büyüklüklerine göre ince veya iri, tane şekillerine göre, yuvarlak, köşeli, yassı ve uzun olarak sınıflandırılmaktadırlar. Agrega boyutunun, gradasyonunun ve fiziksel özelliklerinin betonun taze ve sertleşmiş özellikleri üzerinde etkisi vardır. Parçacık boyutu dağılımını ve karışım oranlarını optimize ederek maksimum parçacık yoğunluğu elde edilerek betonun taze ve sertleşmiş özellikleri iyileştirilebilmektedir (Marvila ve ark., 2021). En uygun gradasyon için ince ve kaba agregaların kombinasyonları oldukça önemlidir. Agrega boyutunun yanı sıra yüzey özellikleri de oldukça önemlidir. Pürüzlü yüzeye sahip agregalar betonun akışını kısıtlayarak taze özellikleri buna bağlı olarak sertleşmiş özellikleri etkilemektedir (Jiao ve ark., 2017). İnce malzemenin gereğinden fazla kullanılması su ihtiyacını arttırabileceğinden optimum miktarda kullanılmalıdır. Zhao ve arkadaşları, 3 farklı iri agrega geometrisinin mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemek için katmanlı, düzensiz ve yuvarlak agregalar kullanarak yapmış olduğu çalışmada düzensiz ve pürüzsüz yuvarlak agregaların betonun mekanik özelliklerinin iyileştirdiğini gözlemlemiştir (Marvila ve ark., 2021).

Beton işlenebilirliğine etki eden faktörlerden biri agreganın tipi ve yüzey morfolojisidir. Pürüzlü yüzeye ait agregalar vizkoziteyi arttırarak, işlenebilirliği azaltırken, yuvarlak pürüzsüz yüzeye sahip agregalar sürtünmeyi azaltarak işlenebilirliği arttırmaktadır. Düz ve uzun agregalar ise parçacık çarpışmasını arttırarak işlenebilirliği olumsuz etkilemektedir. Agrega hacmi de işlenebilirliği önemli derece de etkilemektedir. İri agrega miktarının artması vizkoziteyi arttırmakta, agrega ve çimento hamuru arasındaki yapışmayı azaltmaktadır. İnce agrega miktarının artması da su talebini arttırarak dayanımı olumsuz etkilemekte, yüksek plastik vizkoziteye yol açmaktadır. Bu yüzden iri agregaların oluşturacağı boşlukları dolduracak optimum miktarda ince agrega kullanılarak en iyi gradasyon dağılımı belirlenerek yüksek yapışma, kenetlenme, yoğunluk elde edilmelidir (Jiao ve ark., 2017).

Yapılan araştırmalar betonun kırılma enerjisinin sırasıyla beton, harç ve çimento hamuruyla ilişkili olduğu göstermektedir. Agrega boyutu, oluşan çatlağın izleyeceği yolu belirlemektedir. Agrega boyutunun artması çatlağın agrega etrafında alacağı yol miktarını arttırmaktadır. Optimum miktarda iri agrega kenetlenmeyi ve yoğunluğu arttıracığından çatlak ilerlemesi için gerekli olan enerji artacaktır. Maksimum agrega miktarının artması sünekliği arttırmaktadır. Artan miktar eğilme numunelerinin pik sonrasında eğimlerinin azaldığı, yük-deplasman eğrisinin arttığını göstermektedir. Agregalar, çimento esaslı matristen daha güçlü bir yapıda olduğunda çatlak çimento hamuru boyunca yayılım

göstermektedir. Yoğunluğunun fazla, gözenek miktarının düşük olduğu yüksek dayanımlı betonlarda oluşan çatlak, agreganın etrafından geçmek ya da agregayı kırmak zorundadır. Çatlağın izleyeceği her iki yolda da çatlağın yayılması için gerekli olan enerji miktarı artmaktadır. Agregada, çimento- hamur matrisinden daha güçlü olduğundan agregada meydana gelecek olan hasar matrisinkinden daha azdır. Dayanımı yüksek, homojen, az gözenekli, kuvvetli bağlara sahip betonlarda agregada ve matris arasında dayanım ve elastik özellikler tutarlı olduğundan matris ve agregada ara yüzeyi oluşacak gerilme etkileri azalmakta, buna bağlı olarak da agregada yüzeyinde kırılma olasılığı ve çatlak yayılması azalmaktadır. Özetleyecek olursak; agregada tipi, boyutu, düzgünlüğü, boyut dağılımı, yüzey dokusu, arayüz bölge özellikleri, dayanım, çatlak kontrol mekanizması ve çatlak yayılım direnci için oldukça önemlidir. Kaba ve ince agregada oranının optimum düzeyde olacak şekilde kaba agregada miktarının artması kırılma enerjisini ve kırılma tokluğunu arttırmaktadır (Khalilpour ve ark., 2019). TS 10514'e göre çelik lif takviyeli betonda kum miktarı toplam agregada kütlelerinin %40-45'i kadar olmalıdır. En büyük tane büyüklüğü doğal agregada için 28 mm, kırma taş için 32 mm olmalıdır. 14 mm'den büyük agregada oranı % 15-20 ile sınırlandırılmalıdır (TS 10514, 2015).



Şekil 6. Agregada boyutunun betondaki çatlak uzama yoluna etkisi (Khalilpour ve ark., 2019)

Çimento etkisi

Çimento agregada tanelerinin yüzeylerini, agregaların arasındaki boşluğu doldurarak bağlayıcılık özelliği göstermektedir. Geleneksel Portland çimentosunun ana mineral bileşenleri C_3S , C_2S , C_3A , C_3AF bileşenleridir. Her bir mineralin reaksiyon hızı, reaksiyon su ihtiyacı farklı olduğundan çimento özellikleri çimento bileşenlerinden etkilenmektedir (Jiao ve ark., 2017).

Portland çimentosu, silis dumanlı, uçucu küllü, yüksek fırın cürufu gibi çimentolar başlıca çimento türleridir. Bu katkıları çimento yerine ya da kısmen çimento tamamlayıcı malzeme olarak kullanılabilir. Bu çimento türlerinin kimyasal birleşimleri birbirlerinden farklıdır ve farklı kullanımlar için üretilirler. Bu katkıları Portland çimentolu betonda; su geçirimsizliğinin artması, hidrasyon ısısının düşmesi ile termal çatlakların azalması, alkali-agregada reaksiyonu ile oluşan çatlamlara karşı dayanımın artması, işlenebilirliğin artması, sülfat ve asit ortamlarında durabilitenin artması gibi amaçlara yönelik olarak kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe farklı amaçlar ve farklı kullanım yerleri için kullanılan birçok çimento tipi vardır. Bunlardan bazıları çabuk sertleşen çimento, düşük ısı çimento, sülfata dayanıklı çimento, yüksek fırın cürufu çimento, yüksek alümina çimentosu, puzolanik çimento, hidrofobik çimento, hava sürükleyici çimentodur. Çabuk sertleşen çimento az miktarda alüminyum sülfat eklenerek üretilmekte, işin çok hızlı bitmesi gereken durumlarda tercih edilmektedir. Düşük ısı çimentoda, C_3A miktarı düşük olduğundan hidrasyon ısısı düşmektedir. Bu yüzden düşük ısı çimentonun, kütle betonları gibi hidrasyon ısısının problem olacağı uygulamalarda tercih edilmesi oldukça önemlidir. Sülfata dayanıklı çimento, sülfat saldırısına maruz kalacak yapılarda kullanılmaktadır. Sülfat saldırısı, çimento bünyesindeki C_3A ve $Ca(OH)_2$ ile tepkimeye girerek etrenjiti oluşturmada, oluşan etrenjit hacim değişikliğine neden olduğundan betonun çatlama ve beton macununun hasar

görmesine neden olmaktadır. Sülfatlı çimentolarda C_3A oranının %5'in altında olması nedeniyle sülfat etkisinde olan ortamlarda daha dayanıklı olmakta ve bu çimentodan üretilen betonlar sülfat saldırısından zarar görmemektedir. Bu yüzden sülfat saldırısına maruz kalınacak yerlerde sülfata dayanıklı çimento kullanılması önem arz etmektedir. Yüksek alümina çimentosu; betonun yüksek sıcaklığa, dona ve asidik koşullara maruz kaldığı durumlarda kullanılarak bu faktörlerin betonda sebep olabileceği hasarların önüne geçilebilmektedir. Hava sürükleyici çimentolar, hava sürükleyici katkıların eklenmesiyle üretilmektedir. Birbirinden bağımsız, küçük, sert hava kabarcıkları betonun donma çözünme direncini arttırmada ve böylece çatlak oluşum direncinin artırılmasında etkili olmaktadır. Hidrofobik çimento, su itici kimyasallar eklenerek hazırlanmakta, klinkere belirli oranlarda streaik asit, oleic asit gibi hidrofob bir eleman eklenip öğütülmesiyle elde edilmektedir. Su emilimini önlemek için özellikle yüksek yağışlı bölgelerde kullanılmak amacıyla üretilip; bu katkı ile üretilen çimento parçacıkları ıslanmayarak ve eğimli durumlarda da yüzeyde küresel parçacıklar şeklinde yuvarlanmaktadır. Bu hidrofobik kaplama sayesinde beton, klorür ve sülfat iyonlarının betona vereceği zararlara, bozulmalara karşı direnç göstermektedir (Dunuweera ve Rajapakse, 2018). Belirtilen gerekçelere göre çimentonun, yapının kullanım amacı ve kullanım yerine göre doğru seçilmesi çatlak oluşumunun önlenmesi açısından önem arz etmektedir. TS 10514'e göre çelik lif takviyeli betonda çimento miktarı en az 320 kg/m^3 olmalıdır (TS 10514, 2015).

SONUÇ

Yapılan literatür araştırması sonucunda, çimento esaslı malzemelerde çatlak oluşum mekanizmasının uygun tasarımla optimize edilebilirliği anlaşılmıştır. Yapılan detaylı literatür araştırması sonucunda;

- Betonun kullanım alanına ve betondan beklenen performansa göre en etkili lif türü kullanılmalıdır.
- Betonun fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirmesi için kullanılacak olan lif miktarı hacimce %1-%2 oranında ve lif narinlik oranı 60/80 aralığında tercih edilmelidir. Lif narinliği 100'ü aşmamalıdır.
- Farklı narinlik, farklı şekil ve farklı türdeki liflerin hibritlenmesi, homojen dağılıma, betonun işlenebilirliğine, basınç dayanımı, eğilme ve yarmada çekme dayanımı değerlerine katkı sağladığından liflerin hibritlenmesi tercih edilmelidir.
- Matris ara yüzü, stres aktarımında önemli rol oynadığından mineral katkıları ve nano malzemeler, optimum miktarlarda harç ve betona eklenerek yapının gevrekliği, çatlak dayanım direnci iyileştirilmelidir.
- Yapının kullanım amacına ve kullanım alanına en uygun çimento türü seçilerek olası agresif dış etkenlerin etkisi önlenmelidir.
- Parçacık dağılımı ve karışım oranları optimize edilerek maksimum agrega yoğunluğu elde edilmelidir. Çelik lif takviyeli betonda kum miktarı toplam agrega kütlelerinin %40-45'i kadar olmalıdır. En büyük tane büyüklüğü doğal agrega için 28 mm, kırma taş için 32 mm olmalıdır. 14 mm'den büyük agrega oranı %15-20 ile sınırlandırılmalıdır.
- Su/çimento 0.30-0.40 oranlarında tercih edilmesinin betonun özellikleri üzerinde iyileştirici etkileri olacaktır. Bu oran, çelik lif takviyeli betonda en fazla 0.55 olmalıdır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Afroughsabet, V., Biolzi, L., & Ozbakkaloglu, T. (2016). High-Performance Fiber-Reinforced Concrete: A Review. *Journal of Materials Science*, 51, s. 6517–6551. doi:<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9917-4>
- Akeed, M. H., Qaidi, S., Ahmed, H. U., Faraj, R. H., Mohammed, A. S., Emad, W., . . . Azevedo, A. G. (2022). Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete. Part II: Hydration And Microstructure. *Case Studies in Construction Materials*, 17(e01289). doi:<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01289>
- Akeed, M. H., Qaidi, S., Ahmed, H. U., Emad, W., Faraj, R. H., Mohammed, A. S., . . . Azevedo, A. G. (2022). Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete. Part III: Fresh And Hardened Properties. *Case Studies in Construction Materials*, 17(e01265). doi:<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01265>
- Akeed, M., Qaidi, S., Ahmed, H., Faraj, R., Mohammed, A., Emad, W., . . . Azevedo, A. (2022). Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete. Part I: Developments, Principles, Raw Materials. *Case Studies in Construction Materials*, 17(e01290). doi:<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01290>
- Akeed, M., Qaidi, S., Ahmed, H., Faraj, R., Majeed, S., Mohammed, A., . . . Azevedo, A. (2022). Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete. Part V: Mixture Design, Preparation, Mixing, Casting, And Curing. *Case Studies in Construction Materials*, 17(e01363).
- Akın, S., Kaplan, A. N., & Özel, C. (2022). Farklı Uzunluktaki Doğal Liflerin Beton Performansı Üzerine Etkileri. *Uluslararası Sürdürülebilir Mühendislik ve Teknoloji Dergisi*, 6(2), s. 80-84.
- Alkayış, M. H., & Başyigit, C. (2021). Lif Katkısının Beton Darbe Dayanımına Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (24), s. 455-462.
- Ayub, T., Khan, S. U., & Memon, F. A. (2014). Mechanical Characteristics of Hardened Concrete with Different Mineral Admixtures: A Review. *The Scientific World Journal*, doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2014/875082>
- Badugea, S. K., Navaratnam, S., Abu-Zidan, Y., McCormack, T., Nguyen, K., Mendis, P., . . . Aye, L. (2021). Improving Performance Of Additive Manufactured (3D Printed) Concrete: A Review On Material Mix Design, Processing, İnterlayer Bonding, And Reinforcing Methods. *Structures*, 29, s. 1597-1609. doi:<https://doi.org/10.1016/j.istruc.2020.12.061>
- Balapour, M., Joshaghani, A., & Althoey, F. (2018). Nano-Sio2 Contribution To Mechanical, Durability, Fresh And Microstructural Characteristics Of Concrete: A Review. *Construction and Building Materials*, 181, doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.266>
- Beton- Çelik Tel Takviyeli- Çelik Telleri- Betona Karıştırma ve Kontrol Kuralları. (2015). Ankara, Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü.
- Betonarme Yapıların Tasarım Ve Yapım Kuralları. (2000). s. 65. Ankara, Türkiye: Türk Standardları Enstitüsü.
- Biswas, R. K., Ahmed, F. B., Haque, E., Provasha, A. A., Hasan, Z., Hayat, F., & Sen, D. (2021). Review Effects of Steel Fiber Percentage and Aspect Ratios on Fresh and Harden Properties of Ultra-High Performance Fiber Reinforced Concrete. *Applied mechanics*, 2(3), s. 501-515. doi:<https://doi.org/10.3390/applmech2030028>
- Chuah, S., Pan, Z., Sanjayan, J. G., Wang, C. M., & Duan, W. H. (2014). Nano Reinforced Cement And Concrete Composites And New Perspective From Graphene Oxide. *Construction and Building Materials*, 73, s. 113-124. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>
- Demirhan, S. (2017). *Nano Malzemeler İle Modifiye Edilmiş Yüksek Performanslı Hibrid Lif Donatılı Betonlar* (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://acikbilim.yok.gov.tr/>
- Dunuweera, S. P., & Rajapakse, R. M. (2018). Cement Types, Composition, Uses and Advantages of Nanocement, Environmental Impact on Cement Production, and Possible Solutions. *Advances in Materials Science and Engineering*, s. 1-11. doi:<https://doi.org/10.1155/2018/4158682>
- Fehmi Çivici, E. G. (2016). Karma Lifli Betonların Tokluk Açısından Değerlendirilmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 7(3), s. 365-376.
- Gou, M., Zhou, L., & Then, N. W. (2019). Utilization of Tailings In Cement And Concrete:A review. *Science and Engineering of Composite Materials*, 26(1), s. 449-464. doi:<https://doi.org/10.1515/secm-2019-0029>
- Grace, M. O., Ede, A. N., Olofinnade, O., Bamigboye, G., Okeke, C., Oyebisi, S. O., & Arum, C. (2019). Influence of Some Selected Supplementary Cementitious Materials on Workability and Compressive Strength of Concrete – A Review. *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 640. doi:[doi:10.1088/1757-899X/640/1/012071](https://doi.org/10.1088/1757-899X/640/1/012071)
- Guleria , D., & Kamboj, J. (2016). Study of Mechanical Properties of High Strength Concrete by Using Steel Fiber – A Review. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 7(5), s. 63-71. <http://www.iaeme.com/IJCIET/issues.asp?JType=IJCIET&VType=7&IType=5> adresinden alındı

- Hassanpour, M., Shafiq, P., & Mahmud, H. B. (2012). Lightweight Aggregate Concrete Fiber Reinforcement – A Review. *Construction and Building Materials*, 37, s. 452-461. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.071
- Hossain, M. M., Karim, M. R., Hasan, M., Hossain, M. K., & Zain, M. F. (2016). Durability Of Mortar And Concrete Made Up Of Pozzolans As A Partial Replacement Of Cement: A Review. *Construction and Building Materials*, 116, s. 128-140. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.147
- Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y., & Li, H. (2017). Effect Of Constituents On Rheological Properties Of Fresh Concrete-A Review. *Cement and Concrete Composites*, 83, s. 146-159. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016
- Khalilpour, S., BaniAsad, E., & Dehestani, M. (2019). A Review On Concrete Fracture Energy And Effective Parameters. *Cement And Concrete Research*, 120, s. 294-321. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.013
- Khan, M. I., Abbas, Y. M., & Fares, G. (2017). Review Of High And Ultrahigh Performance Cementitious Composites Incorporating Various Combinations Of Fibers And Ultrafines. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 29(4), s. 339-347. doi:https://doi.org/10.1016/j.jksues.2017.03.006
- Khan, S. U., Nuruddin, M. F., Ayub, T., & Shafiq, N. (2014). Effects Of Different Mineral Admixtures On The Properties Of Fresh Concrete. *The Scientific World Journal*, s. 1-11. doi: https://doi.org/10.1155/2014/986567
- Kızıllırmak, C., Aydın, S., & Yardımcı, M. Y. (2019). Çelik Lif Kanca Geometrisinin Yüksek Dayanımlı Lifli Betonların Statik ve Darbe Yükleri Altında Eğilme Özelliklerine Etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(3), s. 1609-1627.
- Kızıllıkanat, A. B., Kabay, N., Akyüncü, V., & Erdoğan, G. (2014). Bazalt Lifler Ve Bazalt Lifli Betonların Mekanik Özellikleri . *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* (32), s. 444-442.
- Kozak, M. (2013). Çelik Lifli Betonlar ve Kullanım Alanlarının Araştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Bilimler Dergisi*, 3(5), s. 26-35.
- Kurt, G. (2006). Lif içeriği ve su/çimento oranının fibrobetonun mekanik davranışına etkileri (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: https://polen.itu.edu.tr/
- Marvila , M. T., de Azevedo , A. G., de Matos, P. R., Monteiro , S. N., & Vieira , C. F. (2021). Materials for Production of High and Ultra-High Performance Concrete: Review and Perspective of Possible Novel Materials. *Materials*, 14(15), s. 1-36. doi:https://doi.org/10.3390/ma14154304
- Mukhopadhyay, S., & Khatana, S. (2015). A Review On The Use Of Fibers İn Reinforced Cementitious Concrete. *Journal of Industrial Textiles*, 45(2), s. 239-264. doi:https://doi.org/10.1177/1528083714529806
- Nazar, S., Yang, J., Thomas, B. S., Azim, I., & Rehman, S. K. (2020). Rheological Properties Of Cementitious Composites With And Without Nano-Materials: A Comprehensive Review. *Journal of Cleaner Production*, 272(122701). doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122701
- Norhasri, M. M., Hamidah, M. S., & Fadzil, A. M. (2017). Applications Of Using Nano Material İn Concrete: A Review. *Construction and Building Materials*, 133, s. 91-97. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.005
- Özbay, E., Erdemir, M., & Durmuş, H. İ. (2016). Utilization And Efficiency Of Ground Granulated Blast Furnace Slag On Concrete Properties – A Review. *Construction and Building Materials*, 105, s. 423-434. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153
- Pakravan, H. R., Latifi, M., & Jamshidi, M. (2017). Hybrid Short Fiber Reinforcement System İn Concrete: A Review. *Construction and Building Materials*, 142, s. 280-294. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.059
- Paul, S. C., Van Rooyen, A. S., Van Zijl, G. P., & Petrik, L. F. (2018). Properties Of Cement-Based Composites Using Nanoparticles: A Comprehensive Review. *Construction and Building Materials*, 189, s. 1019-1034. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062
- Plank, J., Sakai, E., Miao, C. W., & Hong, J. X. (2015). Chemical Admixtures — Chemistry, Applications And Their Impact On Concrete Microstructure And Durability. *Cement and Concrete Research*, 78, s. 81-99. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016
- Rashad, A. M. (2014). A Comprehensive Overview About The İnfluence Of Different Admixtures And Additives On The Properties Of Alkali-Activated Fly Ash. *Materials & Design*, 53, s. 1005-1025. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.074
- Reches, Y. (2018). Nanoparticles As Concrete Additives: Review And Perspectives. *Construction and Building Materials*, 175, s. 483-495. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214
- Sarı, M. (2013). Farklı tipteki liflerin betonun mekanik davranışına etkisi (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: https://polen.itu.edu.tr/

- Scherer, G. (2015). Drying, Shrinkage, and Cracking of Cementitious Materials. *Transport in Porous Media*, 110, s. 311–331. doi:DOI 10.1007/s11242-015-0518-5
- Shaikh, F. A., Luhar, S., Arel, H. Ş., & Luhar, I. (2020). Performance Evaluation Of Ultrahigh Performance Fibre Reinforced Concrete – A Review. *Construction and Building Materials*, 232. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117152
- Sidiq, A., Gravina, R., & Giustozzi, F. (2019). Is Concrete Healing Really Efficient? A Review. *Construction and Building Materials*, 205, s. 257-273. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.002
- Singh, L. P., Karade, S. R., Bhattacharyya, S. K., Yousuf, M. M., & Ahalawat, S. (2013). Beneficial Role Of Nanosilica İn Cement Based Materials – A Review. *Construction and Building Materials*, 47, s. 1069-1077. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.052
- Soufeiani, L., Raman, S. N., Jumaat, M. Z., Alengaram, U. J., Ghadyani, G., & Mendis, P. (2016). Influences Of The Volume Fraction And Shape Of Steel Fibers On Fiber-Reinforced Concrete Subjected To Dynamic Loading – A Review. *Engineering Structures*, 124, s. 405-417. doi:https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2016.06.029
- Şahan, M.F., Ünsal, İ. (2021). Farklı Lif Oranına Sahip Çelik Lif Takviyeli Beton Kirişlerde Çarpma Etkisi. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 5(2), s. 212-217. DOI: 10.46460/ijiea.986369
- Şimşek, O., Toklu, K., & Ünal, M. T. (2021). Çelik Liflerin Geometrik Şeklinin ve Oranının Beton Özelleriklerine Etkisinin Araştırılması. *Politeknik Dergisi*, 24(2), s. 409-415. doi: 10.2339/politeknik.691640
- Tayeh, B. A., Hamada, H. M., Almeshal, I., & Bakar, B. A. (2022). Durability And Mechanical Properties Of Cement Concrete Comprising Pozzolanic Materials With Alkali-Activated Binder: A Comprehensive Review. *Case Studies in Construction Materials*, 17(e01429). doi:https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01429
- Thomas, B. S., Yang, J., Mo, K. H., Abdalla, J. A., Hawileh, R. A., & Ariyachandra, E. (2021). Biomass Ashes From Agricultural Wastes As Supplementary Cementitious Materials Or Aggregate Replacement İn Cement/Geopolymer Concrete: A Comprehensive Review. *Journal of Building Engineering*, 40(102332). doi:https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102332
- Tiberti, G., Germano, F., Mudadu, A., & Plizzari, G. A. (2018). An Overview Of The Flexural Post-Cracking Behavior Of Steel Fiber Reinforced Concrete. *Structural Concrete*, 19(3), s. 695-718. doi:https://doi.org/10.1002/suco.201700068
- Tittelboom, K. V., & De Belie, N. (2013). Self-Healing in Cementitious Materials—A Review . *Materials* , 6(6), s. 2182-2217. doi:https://doi.org/10.3390/ma6062182
- Türk, K., & Kına, C. (2017). Çimento Esaslı Kompozitlerde Karma Lif Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(6), s. 671-678. doi:doi: 10.5505/pajes.2016.17047
- Türkmenoğlu, Z. F., & Varol, O. O. (2016). Lifli Beton Türleri Ve Kullanım Alanları. *1st International Mediterranean Science and Engineering Congress*, (s. 3792-3795). Adana.
- Wu, H., Lin, X., & Zhou, A. (2020). A Review Of Mechanical Properties Of Fibre Reinforced Concrete At Elevated Temperatures. *Cement and Concrete Research*, 135. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106117
- Yazıcı, Ş. (2017). Çelik Lif Boyu Ve Kullanım Oranının Çelik Lifli Betonun Özelliklerine Etkisi. *5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*. Bakü.
- Yoo, D.-Y., & Banthia, N. (2016). Mechanical Properties Of Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete: A Review. *Cement and Concrete Composites*, 73, s. 267-280. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.08.001
- Yoo, D.-Y., & Banthia, N. (2019). Impact Resistance Of Fiber-Reinforced Concrete – A Review. *Cement and Concrete Composites*, 104(103389). doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103389
- Zhang, D., Yu, J., Wu, H., Jaworska, B., Ellis, B. R., & Li, V. C. (2020). Discontinuous Micro-Fibers As İntrinsic Reinforcement For Ductile Engineered Cementitious Composites (ECC). *Composites Part B: Engineering*, 184(107741). doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107741
- Zhang, P., Wittmann, F. H., Lura, P., Müller, H. S., Han, S., & Zhao, T. (2018). Application Of Neutron İmaging To İnvigigate Fundamental Aspects Of Durability Of Cement-Based Materials: A Review. *Cement and Concrete Research*, 108, s. 152-166. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.003

Atf İçin: Pat, F., Pedük, S. F., Akçay, N., Pat, H. K. K ve Arıcan, E. (2024). Eber Gölü Prokaryotik Çeşitliliğinin Metagenomik Çalışmasıyla Karakterizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 437-446.

To Cite: Pat, F., Pedük, S. F., Akçay, N., Pat, H. K.K & Arıcan, E. (2024). Characterization of Prokaryotic Diversity in Eber Lake through Metagenomic Analysis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 437-446.

Eber Gölü Prokaryotik Çeşitliliğinin Metagenomik Çalışmasıyla Karakterizasyonu

Fahri PAT¹, Sultan FİDAN PEDÜK¹, Neşe AKÇAY¹, Hatice Kübra KIZIL PAT², Ercan ARICAN^{3*}

Öne Çıkanlar:

- Prokaryotik çeşitlik
- Metagenomik
- 16s rRNA

Anahtar Kelimeler:

- Ekoloji
- Metagenomik
- Prokaryotik çeşitlilik
- Illumina dizileme
- 16S rRNA

ÖZET:

Eber Gölü, Türkiye'de göçmen kuşların geçiş rotası üzerinde yer almakta ve sazlık alanları sayesinde birçok kuş türüne doğal üreme ve yaşam alanı sağlamaktadır. Ülkemizde bu kadar önemli bir göl olmasına rağmen prokaryotik çeşitlilik konusunda yeterli çalışma olmadığı görülmüştür. Metagenomik analiz DNA izolasyonu ile elde edilen mikroorganizmaların türlerini, genetik yapılarını, fonksiyonel rollerini ve insan ile ekolojik sağlık üzerindeki etkilerini belirlemeyi mümkün kılmaktadır. Yeni nesil dizileme (YND), birçok DNA veya RNA örneğinin eşzamanlı olarak yüksek hızda ve yüksek hassasiyetle dizilenmesini mümkün kılan, modern bir DNA/RNA dizileme teknolojisidir. Bu çalışmamızda Eber Gölü'ne ait 16S ribozomal DNA (rDNA) (V3-V4 bölgeleri) dizilerinin metagenomik analizi için yüksek verimli YND yöntemleri kullanılmıştır. Prokaryotik çeşitliliği incelemek amacıyla MOTHUR yazılımı kullanılarak Illumina NovaSeq teknolojisi ile elde edilen dizi verileri analiz edilmiştir. Analizler sonucu Proteobacteria, Verrucomicrobia, Bacteroidetes ve Actinobacteria Şubelerinin baskın olduğu ortaya çıkarılarak Eber Gölü'ndeki prokaryotik çeşitlilik detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Characterization of Prokaryotic Diversity in Eber Lake through Metagenomic Analysis

Highlights:

- Prokaryotic diversity
- Metagenomic
- 16s rRNA

Keywords:

- Ecology
- Metagenomic
- Prokaryotic diversity
- Illumina Sequencing
- 16S rRNA

ABSTRACT:

Eber Lake is located on the migration route of birds in Turkey and provides natural breeding and habitat for many bird species thanks to its reed areas. Despite being such an important lake in our country, there has been insufficient research on prokaryotic diversity. Metagenomic analysis enables the determination of the species, genetic structures, functional roles, and their effects on human and ecological health of microorganisms obtained through DNA isolation. Next-generation sequencing (NGS) is a modern DNA/RNA sequencing technology that allows for the simultaneous high-speed and high-precision sequencing of many DNA or RNA samples. In this study, we used high-throughput NGS methods for metagenomic analysis of 16S ribosomal DNA (rDNA) (V3-V4 regions) sequences from Eber Lake. The obtained sequence data using Illumina NovaSeq technology was analyzed with MOTHUR software to investigate prokaryotic diversity. The analysis revealed that the Proteobacteria, Verrucomicrobia, Bacteroidetes, and Actinobacteria phyla were dominant, and the prokaryotic diversity in Eber Lake was characterized in detail.

¹ Fahri PAT ([Orcid ID: 0000-0001-9858-0012](https://orcid.org/0000-0001-9858-0012)), Sultan FİDAN PEDÜK ([Orcid ID: 0000-0001-6975-2700](https://orcid.org/0000-0001-6975-2700)), Neşe AKÇAY ([Orcid ID: 0000-0002-1510-7244](https://orcid.org/0000-0002-1510-7244)) İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü (Dr), İstanbul, Türkiye

³ Ercan ARICAN ([Orcid ID: 0000-0002-1676-5919](https://orcid.org/0000-0002-1676-5919)), İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, İstanbul, Türkiye

² Hatice Kübra KIZIL PAT ([Orcid ID: 0000-0002-2663-1199](https://orcid.org/0000-0002-2663-1199)), İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ercan ARICAN, e-mail: earican@istanbul.edu.tr

Bu çalışma Fahri PAT'ın Doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Küresel su kaynaklarının yaklaşık %0.8'ini oluşturan göller gibi tatlı su habitatları, sürdürülebilir ekosistemlerin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır (Garcia ve ark., 2014). Göl ekosistemleri birçok biyojeokimyasal aktivitenin merkezi olup, bu ekosistemlere bağımlı topluluklar için gerekli geniş bir biyolojik aktivite yelpazesinde yer alabilme potansiyeline sahiptirler (Tranvik ve ark., 2009; Eiler ve ark., 2014). Bu ekosistemlerde gözlemlenen yoğun dinamizm, çevresel koşullarında hızlı değişikliklere neden olabilmektedir. Tatlı su ekosistemlerinin çevresel durumu, ekolojik parametrelerin ölçülmesi yoluyla değerlendirilebilir (Carpenter ve ark., 2011). İnsan müdahalesi ve kirlilik, yaklaşık olarak tatlı su ekosistemlerinin %80'inin su güvenliği sorunlarıyla karşı karşıya kalmasına neden olan su kalitesinin bozulmasında rol oynamaktadır (Vörösmarty ve ark., 2010). Bu nedenle, sürdürülebilirliklerini sağlamak için farklı tatlı su ekosistemlerinin ekolojik durumlarını verimli bir şekilde karakterize etmeye ihtiyaç vardır.

Tatlı su rezervuarları ve sürdürülebilirliği, özellikle artan tatlı su ve sanayileşme talebinin bu sonlu kaynak üzerinde ciddi kısıtlama getirdiği gelişmekte olan ülkelerde ilgi çekici bir konu olmuştur (Bhaduri ve ark., 2015). Birleşmiş Milletler'e bağlı UN-Water kuruluşu, küresel ısınma, kuraklık ve nüfus artışı gibi faktörler nedeniyle su talebinin artmasıyla birlikte tatlı su kaynaklarının azaldığını bildirmiştir ("Wake up to the Looming Water Crisis, Report Warns," 2021). Dünya'nın yüzeyinin %75'i su ile kaplı olmasına rağmen, insanlar tarafından kullanılabilir tatlı su miktarı sınırlıdır. Mevcut su kaynaklarının %1'den azı tatlı su kaynaklarıdır ve hem ekosistem hem de insan kullanımı için uygun olan tatlı su kaynakları sadece 105 bin kilometrekarelik bir alana denk gelmektedir. Dünya genelinde yaklaşık 35 milyon kilometreküp tatlı su bulunmaktadır ("Water: Facts and Trends," n.d.).

Türkiye, beklendiğinin aksine su kaynakları açısından zengin bir ülke değildir. Türkiye'de nüfusun giderek artması ve su kullanım alanlarının genişlemesi, ülkemizin "su fakiri" bir ülke olma yolunda ilerlemesine sebep olmaktadır. Bu durum, su kaynaklarının sürdürülebilir şekilde kullanımı ve yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır (kulturportali.gov.tr, 2023). Devlet Su İşleri (DSİ) resmi internet sitesinde belirtilen kriterlere göre, ülkelerin su zengini veya su fakiri olarak sınıflandırılması, yıllık kişi başına düşen su miktarına bağlıdır. Bu sınıflandırmaya göre, yıllık kişi başına düşen su miktarı 8.000 m³'ten fazla olan ülkeler "su zengini", 2.000 m³'ten az olan ülkeler "su kıtlığı yaşayan ülkeler" ve 1.000 m³'ten az olan ülkeler ise "su fakirliği çeken ülkeler" olarak kabul edilmektedir. Türkiye'de yıllık kişi başına düşen su miktarı, DSİ'nin verilerine göre yaklaşık 1519 m³'tür. Bu nedenle Türkiye, su kıtlığı yaşayan ülkeler kategorisinde yer almaktadır (kulturportali.gov.tr, 2023).

Eber Kasabası sınırlarında bulunan göl, Afyonkarahisar'ın Çay İlçesi'nde yer almaktadır ve Türkiye'nin 12. büyük gölüdür. Aynı zamanda, Afyonkarahisar-Bolvadin bölgesindeki en önemli sulak alanlardan biridir. Bu gölün en derin noktası 21 metre olup, yüzölçümü 150 kilometrekare ve deniz seviyesinden yüksekliği 967 metredir. Eber Gölü'nde yetişen Eber Sarısı adlı endemik bitki türü dünya genelinde yalnızca burada bulunmaktadır. Sultan Dağları'nın kuzeybatı yamaçlarıyla Emirdağları'nın güney uzantıları arasında, tektonik bir göl olan Akarçay-Eber kapalı havzası içinde yer almaktadır. Türkiye'de göçmen kuşların göç rotası üzerinde yer alan Eber Gölü, sahip olduğu sazlık alanlar sayesinde birçok kuş türüne üreme ve yaşam alanı sağlamaktadır. Bu gölde, ekonomik açıdan en yüksek değere sahip olan kamış üretimi yapılmaktadır ve aynı zamanda sazan, turna ve aynalı sazan balığı gibi türler de bulunmaktadır (Goller.gen.tr.2021). Eber gölünün coğrafi ve tüketilebilir önemine rağmen, bu ortamlardaki bakteri topluluklarının metagenomik profillemesi hakkındaki bilgiler eksiktir (Şekil 1).

Biyoteknolojik ve tıbbi öneme sahip yeni genler, metabolik yollar ve önemli ürünlerin keşfi için metagenomik değerli bir araçtır (Culligan ve ark., 2014). Yüksek kapasiteli DNA dizileme teknolojilerinin ortaya çıkışı, metagenomik araştırmaların çeşitli ortamlardaki mikrobiyal toplulukların sadece bileşimini değil, aynı zamanda işlevsel yeteneklerini de karakterize etmeye yönelik bir dönüşüm sağlamaktadır (Jovel ve ark., 2016). Metagenomik analizler, hızlı ve yüksek doğrulukla gerçekleştirilebilen YND yöntemleri ile yapılmaktadır. Bu teknoloji, bitki, bakteri, maya, küf, virüs gibi mikroorganizmaların genomlarını başarılı bir şekilde dizilemeyi sağlamaktadır. Bugün, Illumina Genome Analyzer, Complete Genomics, Applied Biosystems SOLID, Helios ve IonTorrent gibi popüler YND araçları kullanılmaktadır (Jongman ve ark., 2020; Nair ve ark., 2020).

YND teknolojileri, son yıllarda geliştirilmiş en önemli teknolojilerden biri olarak ortaya çıkmış ve bugün kullanılan teknolojiler arasında yer almakta olup, yüksek doğruluk ve ultra hızlı dizileme özellikleri nedeniyle transkriptom analizi, ploidi düzeyinin belirlenmesi, moleküler belirteç geliştirilmesi ve mRNA profili belirlenmesi gibi birçok çalışmada kullanılabilir. Bu çalışmada kullanılabilmektedir.

Bu çalışma, Eber Gölü'nün YND yöntemleri kullanılarak metagenomik değerlendirmesini sunmaktadır.



Şekil 1. Eber Gölünün coğrafi konumunu gösteren Türkiye haritası (Google maps, 2020)

MATERYAL VE METOT

Örneklerin Toplanması

Bu araştırma için, göçmen kuşların göç rotaları üzerindeki Eber Gölü seçilmiştir. Su örnekleri, Eber Gölü'nden Aralık 2019'da steril kaplarda toplanmıştır (Şekil 1). Su örnekleri E1(38.6156136,31.1611862), E2(38.6147305,31.0937524) ve E3(38.6147305,31.093754) lokasyonlarından toplanmıştır. Su örnekleri yüzey altı tabakasından (1 m derinlik), su sütununun orta

segmentinden ve sedimanın 1m üzerindeki su tabakasından eşit oranlarda 1 L su örneği alınmıştır. Su örnekleri DNA izolasyonuna kadar karanlıkta 4 °C'de muhafaza edilmiştir. Örneklerin pH değeri SM 4500 H+ B pH metre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

DNA izolasyonu

Çalışmada, su örneklerinden DNA izolasyonu yapılmıştır: 1 L su örneği, 0.22 µm steril filtre kâğıdı (Merck Millipore, Darmstadt, Almanya) kullanılarak filtre edilmiştir. Filtre kâğıdı 2 ml'lik bir mikrosantrifüj tüpüne yerleştirilmiştir. DNA izolasyonu Qiagen DNeasy PowerWater Kit üreticinin talimatlarına göre yapılmıştır (Gilbert vd., 2011). DNA konsantrasyonu ve saflığı Thermo Scientific NanoDrop 2000 spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Cseke ve ark., 2003). İzole edilen DNA örnekleri 16S rDNA dizilemesi ve metagenomik analizleri için Gen Ova, İstanbul, Türkiye gönderilmiştir.

Dizileme ve biyoinformatik analizi

341F: 5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3' / 805R: 5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3' primerleri, 16S rDNA'nın V3-V4 bölgelerini hedefleyen bir tasarıma sahiptir. Bu bölgeler, yaklaşık olarak 465 baz çifti uzunluğundadır. Amplifiye edilen kütüphane, NovaSeq platformunda çift yönlü okuma için kullanılmıştır (2x250 baz çifti) (Klindworth vd., 2013).

Toplanan veriler, Mothur v.1.48.0 yazılımı (Schloss ve ark., 2009) kullanılarak analiz edilmiştir. İleri ve geri okumalar, kontigler halinde birleştirilip filtreleme işlemine tabi tutulmuştur. Belirsizlik içeren veya 8 baz çiftinden uzun homopolimer içeren diziler filtrelenmiştir. Filtreleme işleminden sonra, tekrarlayan diziler tekilleştirilmiş ve ardından SILVA v132 referans küçük alt birim rRNA gen hizalaması veritabanı (Quast ve ark., 2013) kullanılarak hizalanmıştır. Başlangıç ve bitiş pozisyonları, tüm hizalamayı kapsamayan dizileri elemek için %95 kesim değeri kullanılarak optimize edilmiştir.

Hizalamalar yapıldıktan sonra, boşluk veya nokta karakterleri içeren sütunlar çıkarılmış ve diziler ikinci kez tekrarsız hale getirilmiştir. Azami 100 baz çifti farklılığına sahip diziler, VSEARCH yönteminin Mothur sürümü kullanılarak ön kümeleme ve chimeraların eleme işlemiyle ortadan kaldırılmıştır (Rognes ve ark., 2016). Naive Bayes sınıflandırıcısı kullanılarak, Wang tekniği (Wang ve ark., 2007) ile SILVA v132 referans taksonomi veritabanına karşı %70 çapraz doğruluk eşiğiyle diziler sınıflandırılmıştır.

Kloroplast, Mitokondri ve Eukarya dizileri elemine edildikten sonra, elde edilen diziler optiClust yöntemi (Westcott ve Schloss, 2017) kullanılarak %99 benzerlikle kümeleme yapılmıştır. Her bir kümedeki en yaygın diziye dayanarak, her bir OTU için uzlaşma sınıflandırmaları ve temsilci dizileri oluşturulmuştur. Mothur'da veri işleme işleminden sonra, OTU'lar daha da filtrelenmiştir. Bakteri topluluklarının bileşimi, çeşitli taksonomik ölçeklerde incelenmiştir.

Taksonomik grupların görselleştirilmesi

KRONA aracı (Ondov ve ark., 2011), örneğin taksonomik çeşitliliğini gösteren etkileşimli çizelgeler oluşturmak için kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Alınan su örneklerinin DNA izolasyonu sonrasında spektrofotometrik ölçüm ile elde edilen konsantrasyon değerleri Çizelge 1'te belirtilmiştir. Eber gölünden alınan 3 örneğin ikisinde pH değerleri aynı ölçülmesine rağmen E1 örneğinde gözle görülür yükseklik olduğu gözlenmiştir (Çizelge 1).

YND okumaları, kalite kontrolünden geçirildikten sonra filtrasyon prosedürü ile 29.180.000 kaliteye uygun okuma elde edilmiştir. Bu filtrelenmiş okumalar, make.contig birleştiricisi kullanılarak

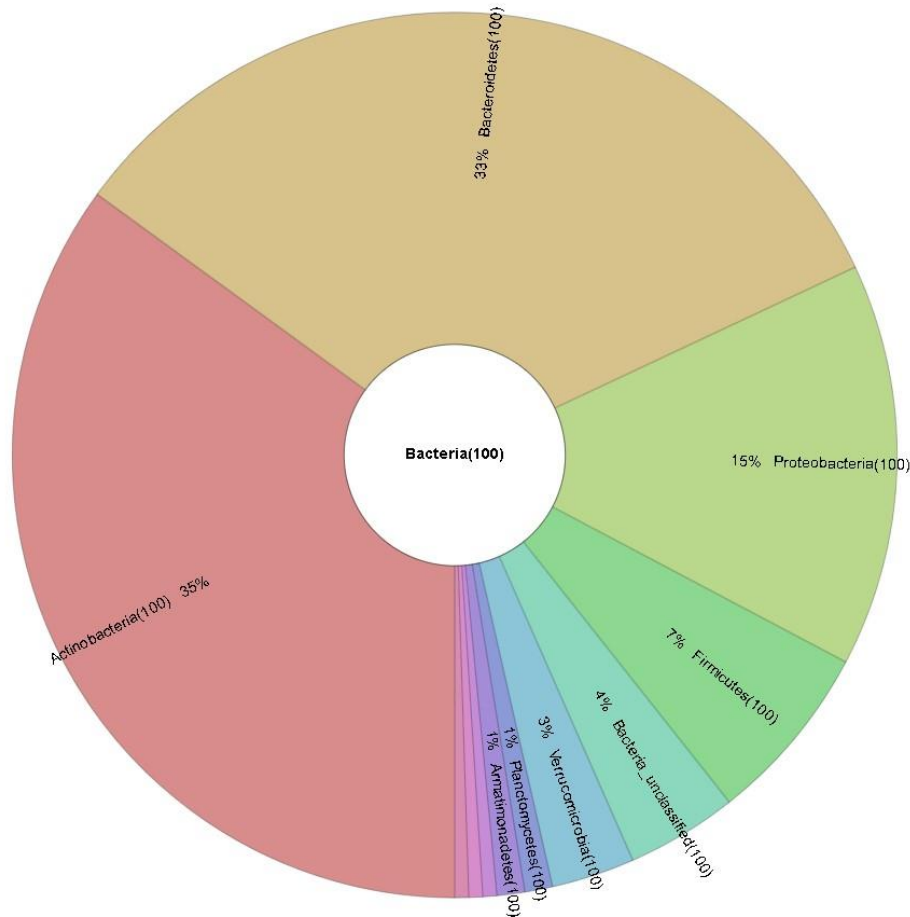
Eber Gölü'ndeki 80.561 contig birleştirilmiştir. Contiglerin ortalama GC içeriği 54 ± 4 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. DNA izolasyonu yapılan örneklerin konsantrasyon değerleri

Çalışma Alanı	Örnek Kodu	Konsantrasyon (ng/μl)	pH
Eber Gölü	E1	45.2	8.69
	E2	183.3	6.62
	E3	36	6.62

Eber Gölü'ndeki prokaryotik mikroorganizma çeşitliliği, metagenomik DNA dizi analiziyle belirlenmiştir. Bu amaçla, öncelikle OTU'lar (Operational Taxonomic Units) belirlenmiş ve her bir OTU'yu temsil eden diziler saptanarak taksonomik atamalar yapılmıştır. Taksonomik analiz, farklı taksonomik basamaklara göre yapılarak örneklerdeki mikroorganizma çeşitliliği belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda toplamda 1 alem, 11 şube, 19 sınıf, 28 takım, 37 aile ve 49 cins tespit edilmiştir.

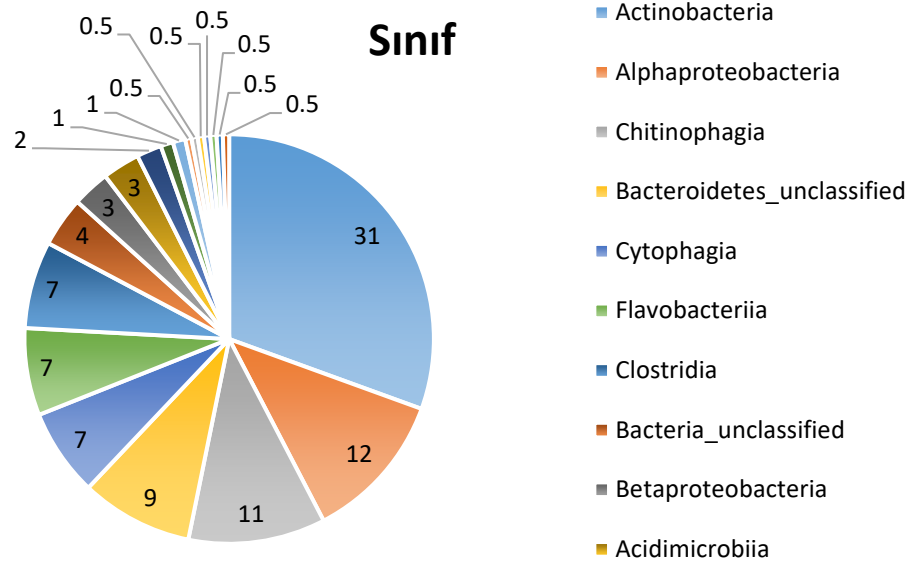
Tespit edilen mikroorganizmaların taksonomik bilgileri ve görülme yüzdeleri krona grafikleri ile gösterilmiştir. Prokaryotik şube bilgileri kullanılarak Şekil 2 oluşturulmuştur.



Şekil 2. Eber Gölü şube bazında prokaryotik çeşitlilik oranları Krona grafiği

Bakteri Topluluklarının Karakterizasyonu

Eber Gölü'nün tatlı su ortamında önemli düzeyde bakteri topluluğu çeşitliliği gözlemlendi. Actinobacteria şubesinin gölde baskın olduğu görüldü (%35). Bacteroidetes şubesi Eber Gölü'ndeki ikinci en baskın şube olurken (%33), Proteobacteria (%15) ve Firmicutes (%7) sırasıyla Eber Gölü'ndeki en bol şube olarak bulundu (Şekil 2).



Şekil 3. Eber Gölü'nün sınıf bazında mikroorganizma yüzde dağılım grafiği

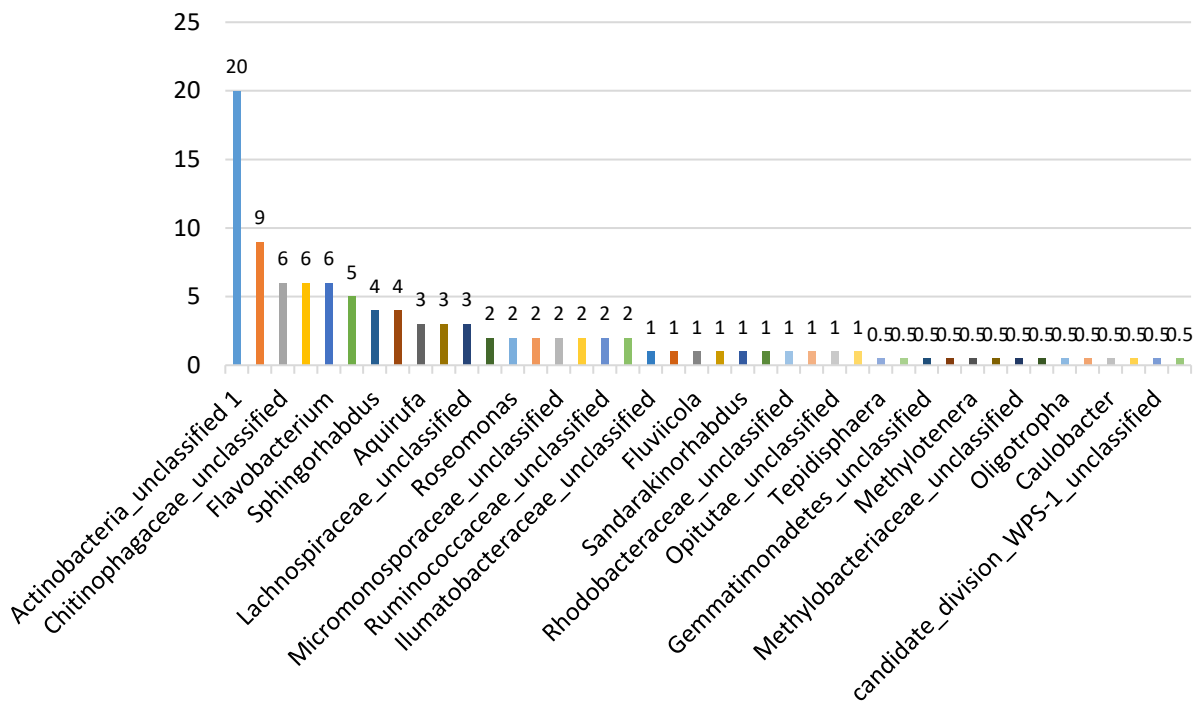
Sınıf düzeyinde değerlendirildiğinde Actinobacteria şubesinin Actinobacteria (%31) sınıfı en baskın sınıf olarak bulunmuştur. Bunu Acidimicrobiia izlemektedir. Bacteroidetes şubesi üyeleri incelendiğinde ise en baskın sınıf Chitinophagia (%11), Cytophagia (%7) ve Flavobacteriia (%7) gelmektedir. Proteobacteria Şubesi içerisinde ise Alphaproteobacteria (%12), Betaproteobacteria (%3) baskındır. (Çizelge 2) Takım düzeyinde incelediğimizde ise en baskın 3 takım Chitinophagales (%11), Cytophagales (%7), Flavobacteriales (%7) ve Micrococcales (%7) takımlarıdır. Aile düzeyinde ise en baskın 3 aile Chitinophagaceae (%11) Flavobacteriaceae (%6), Sphingomonadaceae (%4)'dir. Cins düzeyinde ise *Sediminibacterium* (%5), *Flavobacterium* (%6) ve *Sphingorhabdus* (%4) cinsleri en baskın cinslerdir (Şekil 4). Ancak yaptığımız çalışma sonucunda örnekte 49 farklı prokaryot cinsi bulunmaktadır.

Eber Gölü'nde sınıf düzeyinde Alphaproteobacteria, Chitinophagia, Actinobacteria son derece baskındır. Takım olarak baktığımızda ise özellikle Chitinophagales, Cytophagales, Flavobacteriales ve Clostridiales takımı grubu oldukça yoğundur. Clostridiales takımı üyelerinin ürettikleri enzimlerin bazıları biyoremediasyon için kullanılmaktadır (Sembries ve ark., 1997). Sphingomonadaceae ailesi üyelerinin de benzer şekilde biyoremediasyon ile ilgili üyeleri olduğunu bilinmektedir (Balkwill vd. 2006).

Flavobacteria sınıfının üyelerinin balık türlerinde bakteriyel soğuk su hastalığı olarak tanımlanan bir hastalığa sebep olduğu bilinmektedir (Cipriano ve ark., 2005). Bu da Eber Gölü'nde bulunan *Cyprinus carpio*, *Cyprinus carpio morpha noblis*, *Esox lucius*, *Gobio gobio* türleri için önemli tehlike oluşturmaktadır. Özellikle yöre halkının gölden balıkçılık ile geçimlerini sağladıkları düşünülürse tedbir alınması önem arz etmektedir. Ayrıca göl örneğinden elde ettiğimiz *Akkermansia* cins üyelerinin probiyotik olarak kullanılabilirliğine dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu da Eber Gölü'nün biyoteknolojik açıdan da önemli kullanım alanı olduğunu göstermektedir (Polat ve Ekici 2019). Diğer tatlı su gölleri çalışmalarında tespit edilen (Hahn ve ark., 2014), tatlı su göllerinin karakteristik grubu olan *Rhodoluna* cinsini Eber Gölü'nde yapmış olduğumuz bu çalışmamızda tespit edilmiştir. Nijerya'nın Niger Delta gibi kıyı alanlarının petrol kirliliği sonrası yapılan kirlenmiş su kütlelerinde yerli bakteriyel topluluklarının YND ile araştırılması sonunda *Methylotenera* cinsinin önemli oranda varlığı tespit edildi (He ve ark., 2022). Eber Gölü'nde yaptığımız bu çalışmada da *Methylotenera* varlığı saptandığından dolayı gölün biyoteknolojik önemini ortaya koymaktadır. Eber Gölü

örneklerinde rastladığımız *Phenylobacterium* cinsi üyelerinin Kuri ve ark. (2019)'nın yaptıkları çalışmaya göre petrolün parçalanmasında rol oynadığı gösterilmiş ve bu cinsin üyelerinin petrol ile kirlenmiş toprakların biyoremediasyon ile temizlenmesinde kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Iliev vd. (2017) Tsankov Kamak ve Batak Göl'lerin de (Bulgaristan) yaptıkları çalışmada Proteobacteria şubesi üyelerinin %70-86.6 oranında bulmuşlardır. Bulgaristan'daki göllerde Actinobacteria (5.8–21.8%) oranında bulunmuşken Eber gölünde %35 oranında olduğu ve Eber gölü çalışmamızda ise Proteobacteria şubesi %15 oranında olduğu yani Eber gölü prokaryotik çeşitliliğinin Bulgaristan'daki göllerden oldukça farklı olduğunu ortaya koymuştur. Her üç tatlı su gölünde yapılan metagenomik araştırmalar sonucunda elde edilen taksonomik veriler arasındaki farklılığın, göllerin bulunduğu coğrafik konumlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Cins (%)



Şekil 4. Eber Gölü'nün cins bazında prokaryotik çeşitliliği grafiği

SONUÇ

Çalışmada İç Anadolu'nun önemli sulak alanlarından biri olan Eber Gölü'nün prokaryotik çeşitliliği tespit edilmiş ve temiz su göllerindeki mikroorganizmaların biyoteknolojik potansiyellerinin değerlendirilmesine olanak tanıyan çeşitliliğin belirlenmesi de yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda tespit edilen *Flavobacteriia* üyelerinin balık türlerinde bakteriyel soğuk su hastalığına sebep olduğu bilindiği için buna yönelik çalışma başlatılarak alınacak tedbirler ile göldeki balık popülasyonunun devamlılığı sağlanmalıdır. Böylece yöre halkının geçim kaynağı olan balıkçılık faaliyetlerine de katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Eber Gölünde ortaya çıkardığımız prokaryotik çeşitlilik çalışması ile Eber endemiği olan Eber sarısının devamlılığı için yapılabilecek çalışmalarda temel oluşturacaktır. Bu çalışmamız, Eber gölündeki prokaryotik çeşitliliğin karakterizasyonuna yönelik öncül çalışmalardan biridir ve gelecekte bu tip ekosistemlerde tanımlanmamış yeni bakteri türlerinin ve izolatlarının biyoteknolojik potansiyelleriyle birlikte tanımlanmasına katkı sağlayacaktır. Ayrıca, çalışmamız göl ekosisteminin belirlenmemiş çeşitliliğine vurgu yaparak, gelecekteki çalışmalar için temel

oluşturmuştur. Gelecekteki çalışmalarda, gölün farklı derinlik ve lokasyonlarından örnekler alınarak analizlerin detaylandırılması planlanmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın laboratuvar çalışmaları İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi moleküler biyoloji ve genetik laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından finanse edilen bu çalışma, proje numarası: FDK-2019-34349, Türkiye

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Anonim. (2023). Türkiye Kültür Portalı URL: <https://www.kulturportali.gov.tr/turkiye/afyonkarahisar/TurizmAktiviteleri/eber-golu> (accessed date: March 07, 2023).
- Balkwill, D. L., Reeves, R. H., Drake, G. R., Reeves, J. Y., Crocker, F. H., King, M. B., & Boone, D. R. (1997). Phylogenetic characterization of bacteria in the subsurface microbial culture collection. *FEMS microbiology reviews*, 20(3-4), 201–216. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00309.x>
- Bhaduri, Anik & Ringler, Claudia & Dombrowski, Ines & Mohtar, Rabi & Scheumann, Waltina. (2015). Sustainability in the water–energy–food nexus. *Water International*. 40. 723-732. 10.1080/02508060.2015.1096110.
- Carpenter, Stephen & Cole, Jonathan & Pace, M & Batt, R & Brock, WA & Cline, Timothy & Coloso, James & Hodgson, James & Kitchell, J & Seekell, DA & Patrick, Laura & Weidel, Brian. (2011). Early Warnings of Regime Shifts: A Whole-Ecosystem Experiment. *Science* (New York, N.Y.). 332. 1079-82. 10.1126/science.1203672.
- Cipriano, R.C. ve R.A. Holt. 2005. *Flavobacterium psychrophilum*, cause of Bacterial Cold-Water Disease and Rainbow Trout Fry Syndrome. Fish Disease Leaflet No. 86. United States Dept. of the Interior. U.S. Geological Service, National Fish Health Research Laboratory, Kearneysville, WV.
- Culligan, E.P., Sleator, R.D., Marchesi, J.R., Hill, C., 2014. Metagenomics and novel gene discovery. Promise and potential for novel therapeutics. *Virulence* 5, 399–412.
- Cseke, L.J., Kaufman, P.B., Podila, G.K., & Tsai, C.-J. (2003). Handbook of Molecular and Cellular Methods in Biology and Medicine (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press. doi:<https://doi.org/10.1201/9781420041712>
- Eiler, A., Zaremba-Niedzwiedzka, K., Martínez-García, M., McMahon, K. D., Stepanauskas, R., Andersson, S. G., & Bertilsson, S. (2014). Productivity and salinity structuring of the microplankton revealed by comparative freshwater metagenomics. *Environmental microbiology*, 16(9), 2682–2698. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12301>.

- Garcia Moreno, Jaime & Harrison, Ian & Dudgeon, David & Clausnitzer, V. & Darwall, William & Farrell, Tracy & Savy, C. & Tockner, Klement & Tubbs, N.. (2014). Sustaining Freshwater Biodiversity in the Anthropocene. 10.1007/978-3-319-07548-8_17. Gulçin, İ., Taslimi, P., Aygün, A., Sadeghian, N., Bastem, E., Kufrevioglu, O. I., ... & Şen, F. (2018). Antidiabetic and antiparasitic potentials: Inhibition effects of some natural antioxidant compounds on α -glycosidase, α -amylase and human glutathione S-transferase enzymes. *International journal of biological macromolecules*, 119, 741-746.
- Goller.gen.tr. (03.04.2021). Eber Gölü. Goller.gen.tr. <https://www.goller.gen.tr/eber-golu.html> (Erişim adresi: 14 03, 2023).
- Gilbert et al. (2011). The earth microbiome project: The meeting report for the 1st international earth microbiome project conference, Shenzhen, China, June 13th–15th 2011. *Standards in Genomic Sciences*, 5(2), 243–247. doi:<https://doi.org/10.4056/sigs.2134923>
- He, R., Cui, Y., Li, Y., & Ge, X. (2022). Tetrahydroisoquinoline N-methyltransferase from *Methylotenera* Is an Essential Enzyme for the Biodegradation of Berberine in Soil Water. *Molecules*, 27(17), 5442. <https://doi.org/10.3390/molecules27175442>
- Hahn, M. W., Schmidt, J., Taipale, S. J., Doolittle, W. F., & Koll, U. (2014). *Rhodoluna lacicola* gen. nov., sp. nov., a planktonic freshwater bacterium with stream-lined genome. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 64(Pt 9), 3254–3263. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.065292-0>
- Kuri, M. L., Kumari, V., & Roy, S. (2019). Phenylbacterium Korensee Best Indigenous Petroleum Hydrocarbon Degrading Bacteria Isolated from Contaminated Soil of Bahrur, Alwar Region, India. *International Journal of Contemporary Research and Review*, 10(08), 20203–20211. <https://doi.org/10.15520/ijcrr.v10i08.729>
- Klindworth, et al. (2013). Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and nextgeneration sequencing-based diversity studies. *Nucleic acids Research*, 41(1)
- Iliev, I., Yahubyan, G, Marhova, M, et al. Metagenomic profiling of the microbial freshwater communities in two Bulgarian reservoirs. *J Basic Microbiol.* 2017; 57: 669– 679. <https://doi.org/10.1002/jobm.201700137>
- Jongman, M., Carmichael, P.C., Bill, M., 2020, Technological advances in phytopathogen detection and metagenome profiling techniques, *Current Microbiology*, 77, 675-681.
- Jovel, J., Patterson, J., Wang, W., Hotte, N., O'Keefe, S., Mitchel, T., Perry, T., Kao, D., Mason, A. L., Madsen, K. L., & Wong, G. K. (2016). Characterization of the Gut Microbiome Using 16S or Shotgun Metagenomics. *Frontiers in microbiology*, 7, 459. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00459>
- Nair, H. P., & Bhat, S. G. (2019). Metagenomic data on bacterial diversity profiling of Arabian sea sediment by amplicon sequencing. *Data in brief*, 28, 104791. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104791>
- Ondov BD, Bergman NH, Phillippy AM. (2011). Interactive metagenomic. *BMC Bioinf*, 12:385. doi:<https://doi.org/10.1186/1471-2105-12-385>
- Quast, C., Pruesse, E., Yilmaz, P., Gerken, J., Schweer, T., Yarza, P., et al. (2013). The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing. *Nucleic Acids Res.*, 41, D590–D596. doi:<https://doi.org/10.1093/nar/gks1219>
- Polat, H. ve Ekici, L., 2019. *Akkermansia muciniphila*: Obezite ve Diyabetten Korunmada Yeni Bir Alternatif Olabilir mi?. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 533-543.

- Rognes, T., Flouri, T., Nichols, B., Quince, C., ve Mahé, F. (2016). VSEARCH: a versatile open source tool for metagenomics. *PeerJ*, 1–22. doi:<https://doi.org/10.7717/peerj.2584>
- Sembries, S., & Crawford, R. L. (1997). Production of *Clostridium bifermentans* Spores as Inoculum for Bioremediation of Nitroaromatic Contaminants. *Applied and environmental microbiology*, 63(5), 2100–2104. <https://doi.org/10.1128/aem.63.5.2100-2104.1997>
- Schloss, P. D., Westcott, S. L., Ryabin, T., Hall, J. R., Hartmann, M., Hollister, . (2009). Introducing mothur: open-source, platform-independent, community-supported software for describing and comparing microbial communities. *Appl. Environ. Microbiol.*, 75, 7537–7541. doi:<https://doi.org/10.1128/AEM.01541-1549>
- Vörösmarty, C. & McIntyre, P. & Gessner, Mark & Dudgeon, David & Proussevitch, Alexander & Green, Pamela & Glidden, Stanley & Bunn, Stuart & Sullivan, Caroline & Reidy Liermann, Catherine & Davies, Peter. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*. 467. 555-561. 10.1038/nature09440.
- Wake up to the looming water crisis, report warns. (2021, October 11). Retrieved from <https://public.wmo.int/en/media/press-release/wake-looming-water-crisis-report-warns>
- Wang, Q., Garrity, G. M., Tiedje, J. M., ve Cole, J. R. (2007). Naive Bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 5261–5267. doi:<https://doi.org/10.1128/AEM.00062-67>
- Water: Facts and trends. (n.d.). Retrieved from <https://www.wbcsd.org/Programs/Food-and-Nature/Water/Resources/Water-Facts-and-trends>
- Westcott, S. L., ve Schloss, P. D. (2017). OptiClust, an improved method for assigning amplicon-based sequence data to Operational Taxonomic Units. *mSphere*, 2:e00073-17. doi:<https://doi.org/10.1128/mSphereDirect.00073-17>
- Tranvik, Lars & Downing, John & Cotner, James & Loiselle, Steven & Striegl, Robert & Ballatore, Thomas & Dillon, Peter & Finlay, Kerri & Fortino, Kenneth & Knoll, Lesley & Kortelainen, Pirkko & Kutser, Tiit & Larsen, Soren & Laurion, Isabelle & Leech, Dina & Mccallister, S. & Mcknight, Diane & Melack, John & Overholt, Erin & Weyhenmeyer, Gesa. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*. 54. 2298-2314. 10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298.

Atf İçin: Gür, N. ve Kahraman, Ö. (2024). Şanlıurfa Kent Dokusunda Önemli Yere Sahip Bazı Tarihi ve Kültürel Alanların Kurakçıl Peyzaj Açısından Değerlendirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 447-457.

To Cite: Gür, N. & Kahraman, Ö. (2024). Evaluation of Some Historical and Cultural Areas that Have an Important Place in Şanlıurfa Urban Texture in Terms of Xeriscape. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 447-457.

Şanlıurfa Kent Dokusunda Önemli Yere Sahip Bazı Tarihi ve Kültürel Alanların Kurakçıl Peyzaj Açısından Değerlendirilmesi

Necmettin GÜR^{1*}, Özgür KAHRAMAN²

Öne Çıkanlar:

- Tarihi ve kültürel alanların bitki materyali açısından kurakçıl peyzaja uyumluluğu

Anahtar Kelimeler:

- Kurakçıl peyzaj
- Bitkisel tasarım
- Şanlıurfa
- Göbeklitepe
- Balıklıgöl

ÖZET:

Son yıllarda küresel ısınma ve yoğun kentleşme kaynaklı kuraklık ve suyun etkin kullanılmaması önemli sorunlardan biri haline gelmiştir. Peyzaj tasarımlarında tercih edilen bitkilerin su tüketiminin yüksek olması ve yoğun çim alan kullanımları bu sorunları arttırmaktadır. Bu bakımdan peyzaj tasarım ve planlamalarında suyun etkin kullanımı oldukça önemlidir. Kurakçıl peyzaj uygulamalarında su tüketimi düşük, kuraklığa dayanıklı bitki türlerinin seçimi ve suyun etkin kullanımı sayesinde sudan tasarruf edilebilmektedir. Kurakçıl peyzaj uygulamaları yerel doğal bitki türlerinin de kullanımına olanak vermektedir. Bu çalışma, Şanlıurfa Kent Merkezi'nde önemli yere sahip bazı tarihi ve kültürel alanlarındaki bitki kullanımlarını kurakçıl peyzaj yönünden değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Göbeklitepe Ören Yeri, Balıklıgöl, Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi ve Haleplibahçe Mozaik Müzesi peyzaj ve rekreasyon alanları çalışma alanı olarak belirlenmiştir. Çalışma alanında toplam 40 bitki türü tespit edilmiştir. Bu bitki türlerinden 24'ü ağaç, 6'sı ağaççık, 8'i çalı, 1'i yer örtücü, 1'i ise sarılıcı ve tırmanıcı formdadır. Bitki türlerinin % 77.5 geniş yapraklı, % 22.5'i ibrelidir. Alanlarda kurakçıl peyzaja uygun bitki türü varlığı oranları % 28.5 ile % 50 arasında değişmektedir. Alanlarda kurakçıl bitki türleri veya yerel doğal bitki türlerinin tercih edilmesi suyun etkin kullanılmasına ve sürdürülebilir peyzaj alanlarının oluşturulmasına olanak verecektir.

Evaluation of Some Historical and Cultural Areas that Have an Important Place in Şanlıurfa Urban Texture in Terms of Xeriscape

Highlights:

- The compatibility of historical and cultural areas with xeriscape in terms of plant material

Keywords:

- Xeriscape
- Plant design
- Şanlıurfa
- Göbeklitepe
- Balıklıgöl

ABSTRACT:

In recent years, drought and ineffective use of water due to global warming and intense urbanization have become one of the important problems. The high water consumption of the plants preferred in landscape designs and the intensive use of grass areas increase these problems. In this regard, the effective use of water in landscape design and planning is very important. In xeric landscaping applications, water can be saved by selecting low-water consumption, drought-resistant plant species and effective use of water. Xeric landscaping practices also allow the use of local natural plant species. This study was carried out to evaluate the plant uses in some important historical and cultural areas of Şanlıurfa City Center in terms of xeriscape. The landscape and recreation areas of Göbeklitepe Ruins, Balıklıgöl, Şanlıurfa Archeology Museum and Haleplibahçe Mosaic Museum were determined as the study area. A total of 40 plant species were identified in the study area. Of these plant species, 24 are trees, 6 are small trees, 8 are shrubs, 1 is a groundcover, and 1 is an amplexant and climbing form. 77.5% of the plant species have broad leaves and 22.5% have conifers. The presence of plant species suitable for xeriscape in the areas varies between 28.5% and 50%. Preferring xeric plant species or local natural plant species in areas will allow effective use of water and the creation of sustainable landscape areas.

¹Necmettin GÜR ([Orcid ID: 0000-0002-8856-7188](https://orcid.org/0000-0002-8856-7188)), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Çanakkale, Türkiye

²Özgür KAHRAMAN ([Orcid ID: 0000-0003-1336-9942](https://orcid.org/0000-0003-1336-9942)), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Çanakkale, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Necmettin GÜR, e-mail: n.gur25@gmail.com

GİRİŞ

21.yüzyılın en büyük sorunlarından birisi olan yoğun kentleşme ile beraber birçok çevre sorunu da ortaya çıkmaktadır. Özellikle kırsal alanlardan kentsel alanlara göçlerin artışı ile beraber kentsel alanlarda nüfusun ve yapılaşmanın artması doğal kaynakların hızla ve bilinçsizce tüketilmesine sebep olmaktadır (Liang ve Yang, 2019). Bununla beraber kentleşmenin artması, kent ve kentliler için büyük öneme sahip kentsel açık-yeşil alanların ve rekreasyon alanlarının önemli ölçüde azalmasına zemin hazırlamaktadır (Liang ve ark., 2019). Kentlerdeki bu tür alanların azalması ve doğal kaynakların tüketilmesiyle küresel ısınmanın etkisi artmaktadır. Dünyanın pek çok yerinde yüksek sıcaklık ve düşük yağış rejimi ile beraber kuraklık, kentsel ısı adası etkisi artışı gibi olaylar gözlemlenmektedir. Bu açıdan bakıldığında kuraklık modern dünyanın karşı karşıya kaldığı en büyük sorunlardan birisidir (Porio ve ark., 2019; Huang ve ark., 2022). İçilebilir tatlı su kaynakları üzerindeki baskının meydana getirdiği olumsuz etkilerin önlenmesi veya kontrol edilebilmesi için kentsel alanlar başta olmak üzere tüm alan kullanımlarında ekolojik temellere dayanan planlama yaklaşımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Su tüketiminin özellikle kentsel açık-yeşil alanlar ve rekreasyon alanlarında yüksek oranlarda kullanımı peyzaj tasarım ve planlama çalışmalarında suyun sürdürülebilir kullanımı için yeni yöntemler geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (Kaylı ve Güneş Gölbey, 2020). Bu noktada karşımıza “Xeriscape” akımı yani kurakçıl peyzaj kavramı karşımıza çıkmaktadır. Kurakçıl peyzaj, temel olarak peyzaj tasarım ve planlama çalışmalarında suyun mümkün olan en az düzeyde etkin kullanımını ve sürdürülebilirliğini ilke edinen bir yaklaşımdır. Kurakçıl peyzaj yaklaşımında suyun sürdürülebilir ve etkin kullanılmasını, zaman ve ekonomik yönden tasarruf sağlayan yedi temel prensip bulunmaktadır. Bu temel prensipler;

- Planlama, tasarım ve projelendirme
- Toprak hazırlığı ve toprağın iyileştirilmesi,
- Kuraklığa dayanıklı uygun bitki türü seçimi,
- Çim alanların hazırlanması ve oluşturulması,
- Etkin sulama,
- Malç kullanımı,
- Uygun bakım olarak sıralanabilir (Çorbacı ve ark., 2017).

Tarihi ve kültürel alanlar bilgi, kültür ve gelenek gibi birçok olguyu geçmişten günümüze aktaran, kentlerin kimliğini oluşturan alanlar olmanın yanı sıra aynı zamanda birer kentsel açık-yeşil ve rekreasyon alanlarıdır (Gür ve Erduran Nemutlu, 2021). Bu nedenle tarihi ve kültürel alanların peyzaj tasarım ve planlama çalışmaları oldukça önem taşımaktadır. Dolayısıyla bu alanların peyzaj tasarım ve planlama çalışmalarında suyun etkin ve sürdürülebilir kullanılması, kurakçıl peyzaj yaklaşımları ile uyumlu olması gerekmektedir. Suyun bu tarz alanlarda etkin kullanılması ve kurakçıl peyzaja uygun bitki türlerinin seçimi hem bitkisel tasarımların kuraklık kaynaklı olumsuz etkilerini önlemede hem de alanların estetik ve peyzaj kalitesini koruma noktasında yarar sağlamaktadır (AlHalim, 2020).

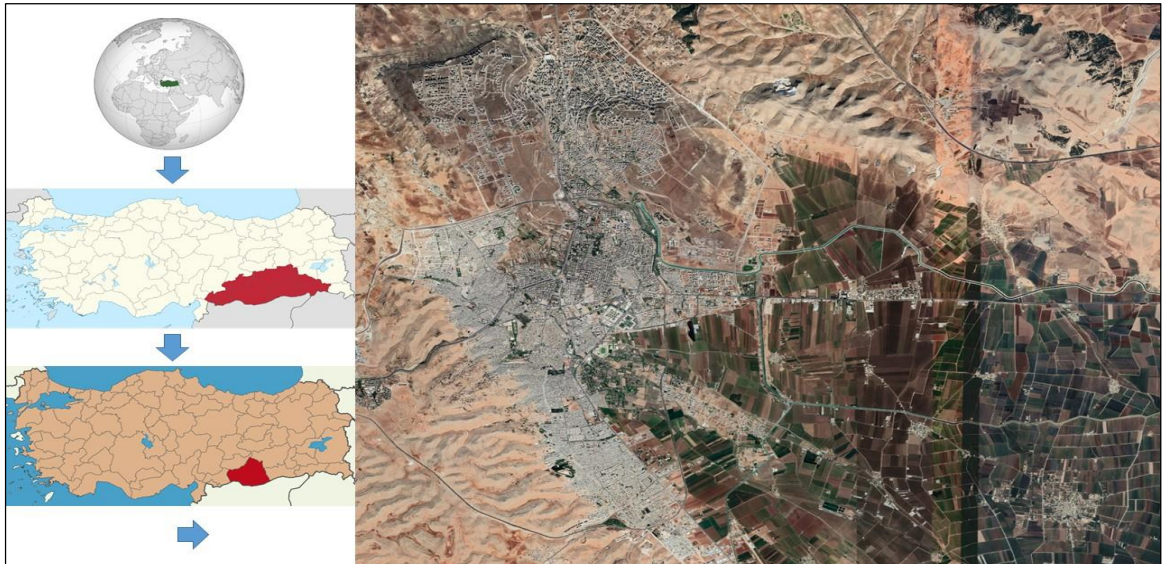
Kurakçıl peyzaj çalışmaları ile ilgili araştırmalar sınırlı sayıdadır. Yazıcı ve ark. (2014) çalışmalarında Isparta ilinin peyzaj düzenlemelerinde kullanılan bitkileri kurakçıl peyzaj yaklaşımları açısından değerlendirmişlerdir. İncelemeleri sonucunda kentte kullanılan bitkilerin büyük çoğunluğunun su isteğinin az ve orta/az seviyede olduğunu belirlemişlerdir. Bu tarz alanlarda kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına uyumu arttırmak için tüm alanlarda yaklaşıma uygun tür sayısının artırılması gerektiğini belirtmişlerdir. Yeni oluşturulacak alanlarda ise alanında uzman diğer meslek disiplinleri ile konu üzerinde multidisipliner çalışılması gerektiğini önermişlerdir. Hersek (2019) Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Merkez Yerleşkesi içerisinde yer alan kullanım alanlarının mevcut durumlarını kurakçıl peyzaj ve ekolojik peyzaj tasarım yaklaşımları doğrultusunda değerlendirmiş ve sürdürülebilir peyzaj

için önerilerde bulunmuştur. Peyzaj uygulamalarında egzotik bitki türleri yerine bölge coğrafyasına ait yerel bitki türlerinin ve kurakçıl bitki türlerinin kullanımının hem estetik hem de sürdürülebilir bir peyzaj tasarımı gerçekleştirilebileceğini belirtmiştir. Kamer Aksoy ve ark. (2022) Çankırı kenti örneğinde kent parklarını kurakçıl peyzaj açısından inceledikleri çalışmalarında; il merkezinde bulunan 3 adet parkı ve Çankırı Belediyesi Park ve Bahçeler Müdürlüğü'nce kullanılan bitki türlerini incelemiştir. Bu incelemeyle beraber alanlarda genel olarak su isteği orta düzeyde olan bitkilerin kullanıldığını tespit etmişler. Kurakçıl peyzaj için uygun olabilecek, iklime uygun doğal bitki türlerinin kullanımını önermişlerdir. Çorbacı ve Ekren (2022) Ankara-Altınpark alanının kurakçıl peyzaj yönünden değerlendirdikleri çalışmada; alanda 180 bitki tespit etmişler. Su isteklerine göre bu bitkilerden 7 taksonun az, 56 taksonun az-orta, 96 taksonun orta, 14 taksonun orta-çok, 7 taksonun çok su isteği olduğunu ifade etmişlerdir. Alandaki bitkilerin büyük kısmının egzotik bitki olmasına karşın tercih edilen egzotik bitki türlerinin su ihtiyacının düşük olması olumlu görülmüştür. Kurakçıl peyzaj uygulamalarında bölgeye özgü doğal bitki taksonlarının kullanımını önermişlerdir.

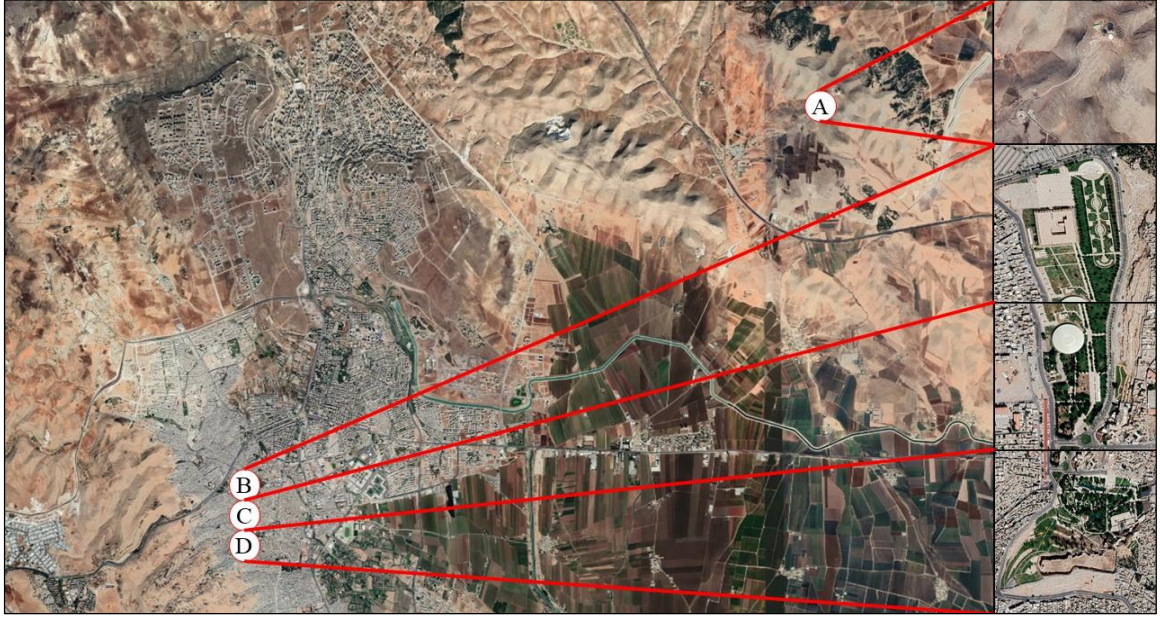
Bu çalışma Şanlıurfa kent dokusunda önemli yere sahip bazı tarihi ve kültürel alanlarda bitki kullanımlarının kurakçıl peyzaj açısından değerlendirilmesi amacıyla yürütülmüştür.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışma 2023 Nisan-Mayıs ayları arasında Türkiye'nin Şanlıurfa ilinde gerçekleştirilmiştir. Şanlıurfa, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin Batı Fırat Bölümü'nde yer alan bir şehirdir (Şekil 1). Şehir doğuda Mardin, batıda Gaziantep, kuzeyde Adıyaman, kuzeydoğuda Diyarbakır illeri ve güneyde Suriye ile sınır komşusudur. Şanlıurfa'nın deniz seviyesi yüksekliği 477 metredir. 2022 yılı itibari ile nüfusu 2170110 kişidir (Yurddaş, 2022; TÜİK, 2023). Araştırma 6 Şubat 2023 Kahramanmaraş depreminden zarar görmemiş ve ziyarete açık, kent dokusundaki önemli tarihi ve kültürel alanlar içerisinde rastgele seçilmiştir. Göbeklitepe Ören Yeri, Balıklıgöl, Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi ve Haleplibahçe Mozaik Müzesi peyzaj ve rekreasyon alanları araştırma alanı olarak belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 1. Şanlıurfa kent merkezi (Google Earth Pro'dan değiştirilerek, 2023; Wikipedi, 2023a, Wikipedi, 2023b; Wikipedi, 2023c)



Şekil 2. Araştırma yapılan alanlar A) Göbeklitepe Ören Yeri, B) Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi, C) Haleplibahçe Mozaik Müzesi, D) Balıklıgöl

İlk aşamada çalışma alanları belirlenmiş ve ardından araştırma alanlarındaki bitki türleri yerinde tespit edilmiştir. Araştırma alanındaki bitki türleri, familyaları ve yaşam formları belirlendikten sonra alandaki bitki türlerinin su istekleri az, orta ya da çok şeklinde belirlenmiş ve bitki türleri içinden hangilerinin kurakçıl şartlara dayanıklı olduğu literatür ışığında tespit edilmiştir. Elde edilen tüm veriler SPSS 26 istatistik programı ile analiz edilmiş ve analiz sonucunda alandaki bitki türleri, kurakçıl bitki türü oranı, bitki yaşam formu dağılımı, yaprak tipi oranları, yaprak durumu dağılımı ve bitkilerin su isteği oranları dağılımı saptanmıştır. Daha sonra analizler doğrultusunda araştırma alanları üzerine değerlendirme ve öneriler geliştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

İklimsel özellikleri incelendiğinde Şanlıurfa ilinin kurak-yarı kurak bir iklime sahip ve ilin kuraklığa karşı hassas olduğu görülmektedir (İrcan ve Duman, 2021). Meteoroloji Genel Müdürlüğü (2023)'nün Şanlıurfa ilinin 1929-2022 yılları arası ölçümlü iklim normalleri verileri de incelendiğinde ilde hava sıcaklıklarının özellikle Mayıs ve Eylül ayları arasında ortalama 36.4 C° derecede seyrettiğini bize aktarmaktadır. Hatta aynı verilerde 21.05.2021 tarihinde Mayıs ayı değerleri içerisinde ölçülmüş en yüksek hava sıcaklığının 40.4 C°, 27.06.2019 tarihinde Haziran ayı değerleri içerisinde en yüksek 44.1 C°, 01.09.2020 tarihinde Eylül ayı değerleri içerisinde en yüksek 43.9 C° olduğu belirtilmiştir. Bu duruma göre Şanlıurfa ilinin hava sıcaklık trendleri son yıllarda ortalama ölçüm verilerinin üzerinde çıkmaktadır. Yine bu aylarda yüksek sıcaklığa karşılık yağış miktarının ortalama 3.6 mm gibi düşük bir seviyede olması Şanlıurfa ilinin kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına ne kadar ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Araştırma alanlarından Göbeklitepe Ören Yeri, Şanlıurfa ilinin merkez Haliliye ilçesine bağlı Örencik köyü yakınlarında bulunmaktadır. Ören yeri, tarihi 12000 yıl öncesine dayanan avcı-toplayıcı insanlar tarafından inşa edilmiş bilinen en eski tapınak yapısının arkeolojik kalıntılarını barındırmaktadır. Tapınak alanı yapı olarak açıklığı 10 ila 30 metre arasında değişen ve toplamda 20 adet dairesel alandan oluşmaktadır. Bu dairesel yapıları ilginç yapan özelliği ise çeşitli hayvan ve soyut kavramların yer aldığı kabartmaların olduğu "T" şekilli sütunlardır (Schmidt, 2000). Ören yeri alanında arkeolojik kalıntıların dışında;

- 1 adet ziyaretçi merkezi binası,

- 1 adet sergileme merkezi binası,
- 1 adet amfi tiyatro,
- 3 adet otopark alanı,
- 2 adet alan içi ziyaretçi servisleri için otopark alanı,
- 1 adet turnike alanı ve güvenlik kulübesi,
- 1 adet ziyaretçi servis bekleme alanı,
- 1 adet müze mağazası,
- 1 adet kafe bulunmaktadır.

Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi, Şanlıurfa ilinin merkez Eyyübiye ilçesinin Haleplibahçe mahallesinde bulunmaktadır. Haleplibahçe Mozaik Müzesi ile birlikte bir kompleks yapı ve peyzaj alanına sahip olan arkeoloji müzesi 29 bin metrekarelik kapalı alana sahiptir. Çoğunlukla Göbeklitepe ve Nevalı Çori kalıntılarının sergilendiği müzede Paleolitik, Neolitik, Kalkolitik, Tunç ve Demir, Roma ve Osmanlı dönemi kalıntı ve eserlere sahiptir (Çalış, 2020). Arkeoloji müzesi alanı, mozaik müzesi ile bir bütün halinde olduğu için alan mozaik müzesinin sınırına kadar olan bölüme kadar ayrı incelenmiştir. Müze alanında;

- Müze binası
- 2 adet otopark,
- 1 adet kafe,
- 1 adet amfi tiyatro ve çeşitli rekreasyon alanları bulunmaktadır.

Haleplibahçe Mozaik Müzesi, arkeoloji müzesi ile kompleks bir alanda olduğu için bu alan da merkez Eyyübiye ilçesine bağlı Haleplibahçe mahallesinde bulunmaktadır. Mozaik müzesi içerisinde Şanlıurfa'nın antik dönemlerdeki ismi olan Edessa zamanından kalma "Amazonlar Villası", "Ktisis Mozaığı", "Akhilleus'un Hayatı Mozaığı" gibi önemli eserler barındıran önemli bir kültürel turizm alanıdır (Albayrak, 2019). Mozaik müzesi alanında müze binası dışında farklı olarak Roma döneminden kalma hamam kazısı alanı bulunmaktadır. Balıklıgöl alanı da Eyyübiye ilçesinin Haleplibahçe mahallesinde bulunmaktadır. Ayrıca Balıklıgöl, Haleplibahçe Mozaik Müzesine 450 m, Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi'ne 750 m mesafede ile diğer iki araştırma alanına oldukça yakındır. Alan hem yerli hem de yabancı turistler ve yerel halk tarafından sıklıkla ziyaret edilen önemli bir tarihi, kültürel turizm ve rekreasyon alanıdır. Balıklıgöl alanında buraya ismini veren küçük gölet bölgesi dışında;

- Çok sayıda restoran
- 1 adet cami kompleksi
- 2 adet çarşı bulunmaktadır (Karaşah ve Çelik, 2021).

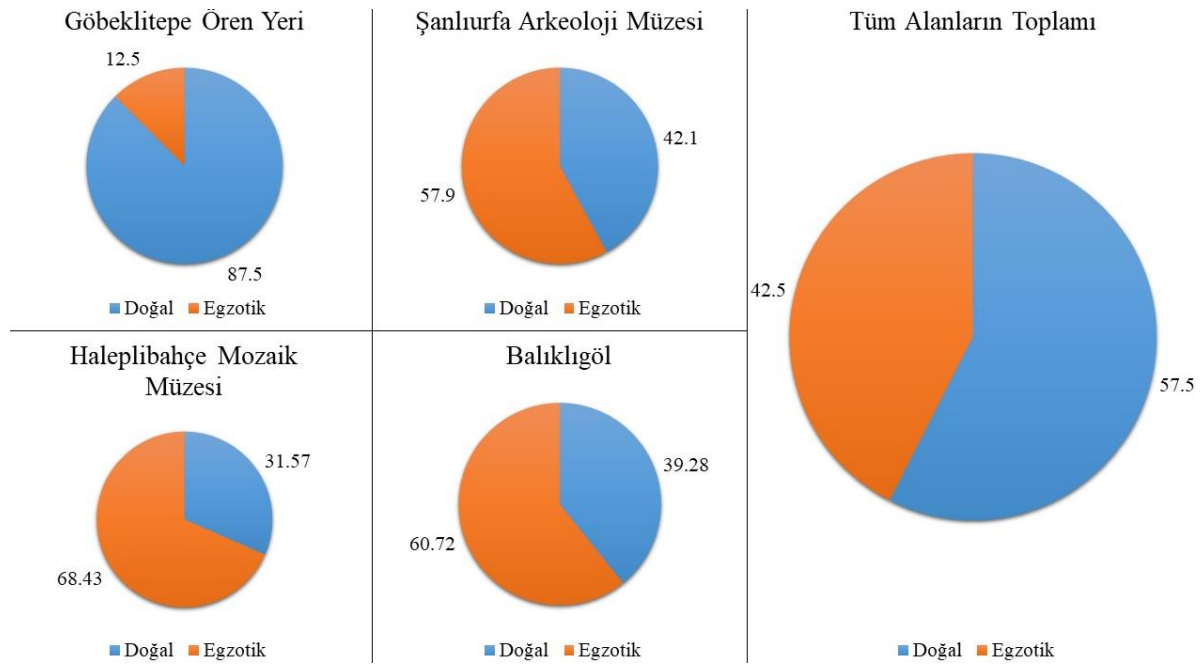
Çalışma alanında toplam 40 bitki türü tespit edilmiştir. Bu bitki türlerinden 24'ü ağaç, 6'sı ağaççık, 8'i çalı, 1'i yer örtücü, 1'i ise sarılıcı ve tırmanıcı formdadır. Tespit edilen bitki türleri ve özellikleri Çizelge 1'de belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 1'de bitkilerin hangi alanlarda tespit edildiğini belirtmek amacıyla çalışma alanları sayılar ile kodlanmıştır. Buna göre; "1" Göbeklitepe Ören Yeri, "2" Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi, "3" Haleplibahçe Mozaik Müzesi, "4" Balıklıgöl şeklinde kodlanmıştır.

Şanlıurfa Kent Dokusunda Önemli Yere Sahip Bazı Tarihi ve Kültürel Alanların Kurakçıl Peyzaj Açısından Değerlendirilmesi

Çizelge 1. Araştırma alanlarında tespit edilen bitki türleri ve özellikleri (Aşık ve ark., 2010; Sevgin, 2010; Karaca ve Kuşvuran, 2012; Dias ve ark., 2014; Ekren, 2014; Çetin ve ark., 2018; Paydaş ve ark., 2018; Kavuran ve Yılmaz, 2022; Ünal Çilek, 2022)

Bitki Türü	Familya	Yaprak Tipi	Su İsteği	Yaşam Formu	Yaprak Durumu	Alan	Doğal/Egzotik
<i>Atriplex halimus</i>	<i>Amaranthaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Çalı	Yarı Herdem Yeşil	1	Doğal
<i>Berberis thunbergii</i>	<i>Berberidaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Çalı	Yaprak Döken	2,4	Egzotik
<i>Callistemon viminalis</i>	<i>Myrtaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaççık	Herdem Yeşil	2,4	Egzotik
<i>Cedrus deodora</i>	<i>Pinaceae</i>	İbrelili	Orta	Ağaç	Herdem Yeşil	2,3	Egzotik
<i>Cercis siliquastrum</i>	<i>Fabaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaççık	Yaprak Döken	2,3,4	Doğal
<i>Cupressus arizonica</i>	<i>Cupressaceae</i>	İbrelili	Az	Ağaç	Herdem Yeşil	3,4	Egzotik
<i>Cupressus arizonica</i> var. <i>glabra</i>	<i>Cupressaceae</i>	İbrelili	Az	Ağaç	Herdem Yeşil	2,3,4	Egzotik
<i>Cupressus macrocarpa</i>	<i>Cupressaceae</i>	İbrelili	Az	Ağaç	Herdem Yeşil	2,3	Egzotik
<i>Cupressus sempervirens</i>	<i>Cupressaceae</i>	İbrelili	Az	Ağaç	Herdem Yeşil	2,3,4	Doğal
<i>Eriobotrya japonica</i>	<i>Rosaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaç	Herdem Yeşil	4	Egzotik
<i>Eucalyptus camuldulensis</i>	<i>Myrtaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Ağaç	Herdem Yeşil	4	Egzotik
<i>Euonymus japonica</i>	<i>Celastraceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Çalı	Herdem Yeşil	4	Egzotik
<i>Ficus carica</i>	<i>Moraceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaç	Yaprak Döken	1,4	Doğal
<i>Fraxinus excelsior</i>	<i>Oleaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaç	Yaprak Döken	2,3,4	Doğal
<i>Juniperus horizontalis</i>	<i>Cupressaceae</i>	İbrelili	Orta	Çalı	Herdem Yeşil	3	Egzotik
<i>Juniperus sabina</i>	<i>Cupressaceae</i>	İbrelili	Orta	Ağaççık	Herdem Yeşil	1	Doğal
<i>Ligustrum vulgare</i>	<i>Oleaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaççık	Herdem Yeşil	4	Doğal
<i>Magnolia grandiflora</i>	<i>Magnoliaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaç	Herdem Yeşil	4	Egzotik
<i>Melia azederach</i>	<i>Meliaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Ağaç	Yaprak Döken	3,4	Egzotik
<i>Morus alba</i>	<i>Moraceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Ağaç	Yaprak Döken	2	Egzotik
<i>Morus nigra</i> var. <i>pendula</i>	<i>Moraceae</i>	Geniş Yapraklı	Çok	Ağaç	Yaprak Döken	3,4	Egzotik
<i>Nerium oleander</i>	<i>Apocynaceae</i>	Geniş Yapraklı	Çok	Ağaççık	Herdem Yeşil	2,3,4	Doğal
<i>Olea europaea</i>	<i>Oleaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaç	Herdem Yeşil	1,2	Doğal
<i>Parthenocissus quinquefolia</i>	<i>Vitaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Sarılıcı-Tırmanıcı	Yaprak Döken	1	Egzotik
<i>Paulownia tomentosa</i>	<i>Scrophulariaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaç	Yaprak Döken	3	Egzotik
<i>Phoenix canariensis</i>	<i>Arecaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Ağaç	Herdem Yeşil	4	Egzotik
<i>Photinia x fraseri</i>	<i>Rosaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaççık	Herdem Yeşil	2,3,4	Egzotik
<i>Pinus brutia</i>	<i>Pinaceae</i>	İbrelili	Az	Ağaç	Herdem Yeşil	3,4	Doğal
<i>Pittosporum tobira</i> "nana"	<i>Pittosporaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Çalı	Herdem Yeşil	4	Egzotik
<i>Platanus orientalis</i>	<i>Platanaceae</i>	Geniş Yapraklı	Çok	Ağaç	Yaprak Döken	2,3,4	Doğal
<i>Platycaladus orientalis</i>	<i>Cupressaceae</i>	İbrelili	Orta	Ağaç	Herdem Yeşil	2,3,4	Egzotik
<i>Populus alba</i>	<i>Salicaceae</i>	Geniş Yapraklı	Çok	Ağaç	Yaprak Döken	1	Doğal
<i>Prunus amygdalus</i>	<i>Rosaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Ağaç	Yaprak Döken	1	Doğal
<i>Prunus cerasifera</i>	<i>Rosaceae</i>	Geniş Yapraklı	Çok	Ağaç	Yaprak Döken	2,3,4	Egzotik
<i>Pyracantha coccinea</i>	<i>Rosaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Çalı	Herdem Yeşil	1,2,4	Doğal
<i>Rosa spp.</i>	<i>Rosaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Çalı	Yaprak Döken	4	Doğal
<i>Salix babylonica</i>	<i>Salicaceae</i>	Geniş Yapraklı	Çok	Ağaç	Yaprak Döken	2,3,4	Egzotik
<i>Viburnum tinus</i>	<i>Caprifoliaceae</i>	Geniş Yapraklı	Az	Çalı	Herdem Yeşil	2	Doğal
<i>Viola tricolor</i>	<i>Violaceae</i>	Geniş Yapraklı	Çok	Yer Örtücü	Yaprak Döken	4	Doğal
<i>Washingtonia robusta</i>	<i>Arecaceae</i>	Geniş Yapraklı	Orta	Ağaç	Herdem Yeşil	2,3,4	Egzotik

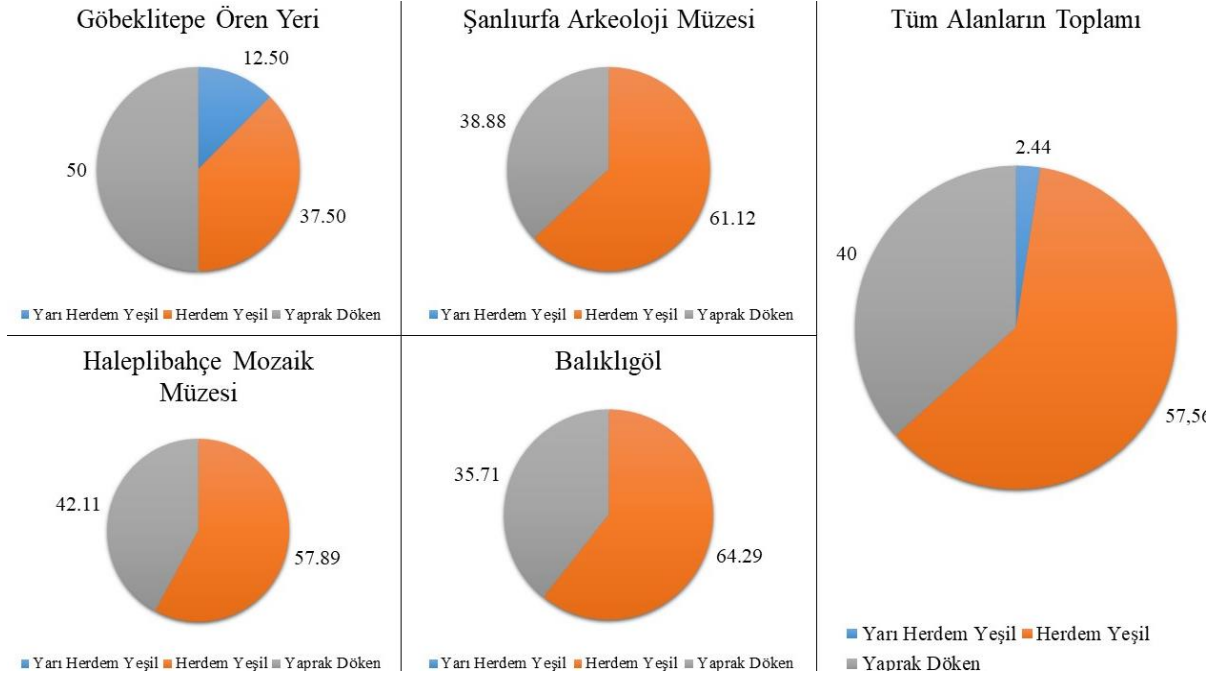
Çalışma alanında en çok bitki türü çeşitliliği Balıklıgöl alanında, en az tür çeşitliliği ise Göbeklitepe Ören Yeri alanındadır. Tespit edilen bu türlerde doğal tür ve egzotik tür kullanımları oransal olarak hesaplanmıştır. Buna göre tüm alanlarda egzotik bitki türü kullanımının % 57.5, doğal bitki türü kullanımının % 42.5 oranında olduğu belirlenmiştir. Doğal ve egzotik bitki türü kullanımlarının alanlara göre oransal dağılımı ise; Göbeklitepe Ören Yeri'nde % 87.5 oranında doğal bitki türü, Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi alanında % 42.1 oranında doğal bitki türü, Haleplibahçe Mozaik Müzesi alanında % 31.57 oranında doğal bitki türü, Balıklıgöl alanında ise % 39.28 oranında doğal bitki türü olarak hesaplanmıştır. En çok doğal bitki türü kullanımının Göbeklitepe Ören Yeri alanında olduğu görülmektedir. Alanlardaki doğal-egzotik bitki türü kullanımlarının dağılımları Şekil 3'te belirtilmiştir.



Şekil 3. Alanlardaki Doğal/Egzotik bitki türü kullanımlarının oransal dağılımı (%)

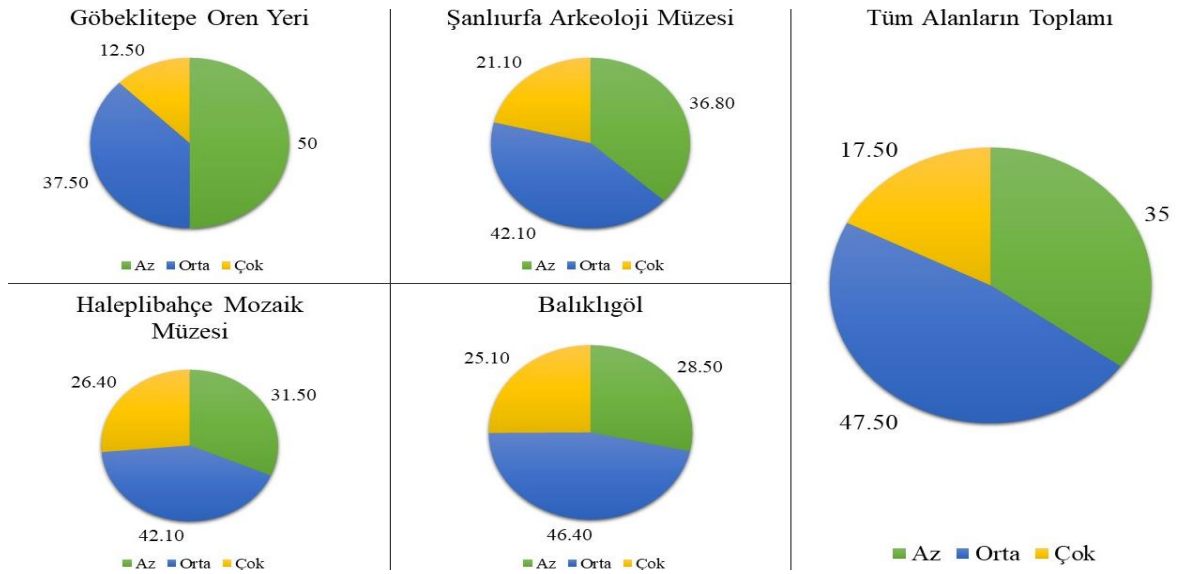
Araştırma alanlarında tespit edilen bitki türlerinin % 77.5 geniş yapraklı, % 22.5'i ise ibrelidir. Göbeklitepe Ören Yeri'nde en yüksek geniş yapraklı bitki türü oranı (% 87.5), Haleplibahçe Mozaik Müzesi alanında ise en yüksek ibreli bitki türü oranı (% 42.11) saptanmıştır. Diğer bir açıdan tespit edilen 40 bitki türünden 1'i yarı herdem yeşil, 24'ü herdem yeşil, 16'sı ise yaprak döken bitki türü olduğu belirlenmiştir. Tüm alanlarda herdem yeşil bitki türü oranı % 60.98 belirlenmiştir. Yaprak durumlarına göre bitki türlerinin alanlardaki dağılımı Şekil 4'te gösterildiği gibi gerçekleşmiştir.

Şanlıurfa Kent Dokusunda Önemli Yere Sahip Bazı Tarihi ve Kültürel Alanların Kurakçıl Peyzaj Açısından Değerlendirilmesi



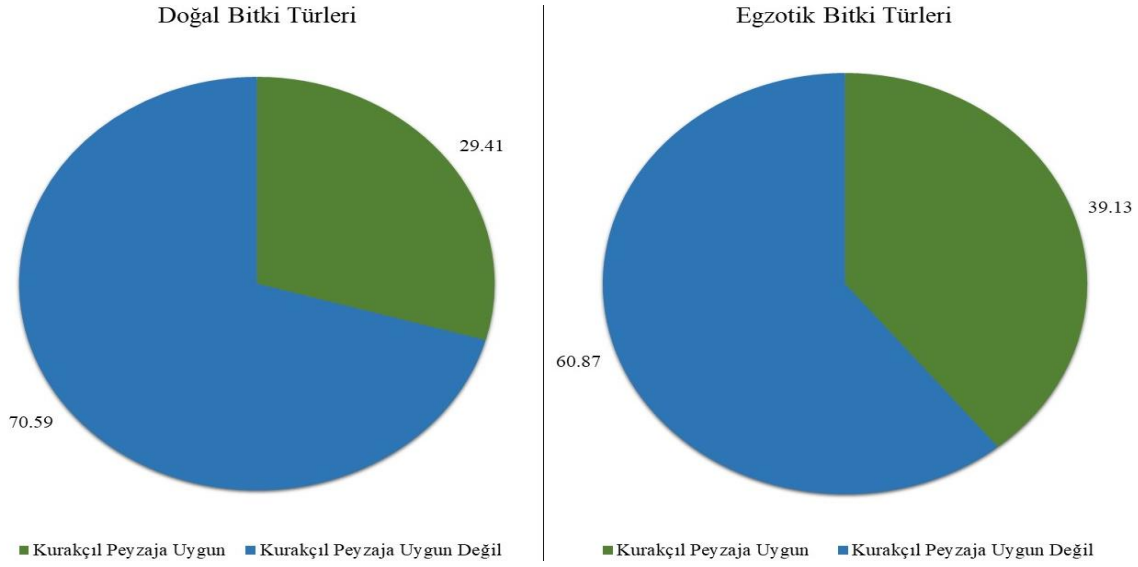
Şekil 4. Bitki türlerinin yaprak durumlarına göre alanlardaki oransal dağılımı (%)

Çalışma kapsamında araştırma alanlarındaki bitki türlerinin su isteği durumlarına göre oransal dağılımı Şekil 5'te gösterilmiştir. Tüm alanlarda bitki türlerinin % 47.5'inin orta düzey su isteği olduğu saptanmıştır. Su isteği az olan bitki türleri kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına daha uygundur (Hersek, 2019). Göbeklitepe Ören Yeri'nin diğer alanlara göre daha çok kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına yatkın bitki türlerini barındırdığı gözlemlenmektedir. Şekil 5'te alanlara göre su isteği az, kurakçıl peyzaj uygulamalarında kullanabilen bitki türlerinin de oranları görülebilmektedir.



Şekil 5. Bitki türlerinin su isteğine göre alanlardaki dağılımı (%)

Tüm alanlar birlikte değerlendirildiğinde Şanlıurfa ilindeki önemli tarihi ve kültürel alanların bazılarının kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına uygun olmadığı görülmüştür. Şekil 3 ve Şekil 5'teki değerlerin birleşimi yapıldığında ise taksonların kurakçıl peyzaja uygunluk değerleri de farklı bir açıdan değerlendirilebilir. Alanlardaki doğal ve egzotik bitki türlerinin kurakçıl peyzaja uygulamasını gösteren oransal değerler Şekil 6'da belirtilmiştir.



Şekil 6. Tüm alanlarda doğal ve egzotik bitki türlerin kurakçıl peyzaja uygunluğu (%)

Peyzaj alanlarında doğal bitki kullanımları son derece önemli olmasına (Erken ve Özzambak, 2013) karşın peyzaj alanlarında bu bitkilerin kurakçıl peyzaja uygun olanlarının tercih edilmesi kurakçıl peyzaj yaklaşımları açısından önemlidir. Şekil 6'dan da anlaşılacağı üzere çalışma alanlarında kullanılan doğal bitki türlerinin büyük çoğunluğu kurakçıl peyzaj yaklaşımına uygun olmadığı görülmektedir. Aynı durumun egzotik bitki türleri için de geçerli olduğu ortadadır.

SONUÇ

Kentsel alanlara artan göçler, kontrolsüz ve hızla gerçekleşen kentleşme çeşitli çevre sorunlarını ortaya çıkartmaktadır. Tatlı su kaynaklarının azalması ve iklimsel değişikliklere bağlı oluşan kuraklık da bu sorunlardan birisidir. Peyzaj mimarlığı meslek disiplinin ana amacı çevre-mekân arasındaki uyumu ve ilişkiyi güçlendirmekken günümüzde bu durum sürdürülebilirlik ve biyoçeşitliliği korumaya yönelik evrilmiştir. Tarihi ve kültürel alanlar bu alanların başında gelmektedir. Tarihi ve kültürel alanlar kentler için önemli sembolik alanlar olmanın yanın sıra etkili birer turizm noktalarıdır. Peyzaj tasarım ve planlamaların bu alanlarda sürdürülebilir, aynı zamanda estetik kalitesini en üst düzeye çıkaracak seviyede olması gerekir. Peyzaj tasarım ve planlama aşamalarında bölgenin bitki ve iklim şartlarının öncelikli değerlendirilmesi gerekir. Tarihi ve kültürel açıdan oldukça zengin Şanlıurfa ilinin iklimi kuraklığa oldukça yatkın bir bölgededir. Bu nedenle kentin ikonik alanlarının peyzaj düzenlemeleri hem estetik hem de kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına uyumlu olması gerekir. Şanlıurfa kent merkezi içerisinde yer alan Göbeklitepe Ören Yeri alanında kullanılan bitkilerin % 50'si kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına uygun türlerdir. Şanlıurfa Arkeoloji Müzesi alanında kullanılan bitkilerin % 36.80'i, Haleplibahçe Mozaik Müzesi alanındaki bitkilerin % 31.50'si, Balıklıgöl alanında kullanılan bitkilerin ise %28.50'si kurakçıl peyzaj yaklaşımına uygun türlerdir. Tüm alanların toplamındaysa kurakçıl peyzaj yaklaşımına uygun türlerin oranı % 35'tir. Alanlarda kullanılmış *Atriplex halimus*, *Berberis thunbergii*, *Eucalyptus camuldulensis* bitki türleri kurakçıl peyzaja uygun olduğu tespit edilen türlerdir. Kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına uygun olmayan bitki türleri ile Şanlıurfa ili florasında bulunan doğal bitki türleri beraber kullanılarak alandaki kurakçıl peyzaja uygun türlerin sayısı artırılabilir. Ortaya çıkan kombinasyonlarla su tüketiminin azaltılmasına, sürdürülebilir peyzaj tasarımlarının gerçekleştirilmesine olanak verilebilir. Yörede doğal olarak yetişen, alanlarda tespit edilen ancak sayısı oldukça az *Nerium oleander* bitkisi hem kurakçıl peyzaj yaklaşımlarına uygun hem de peyzaj değeri oldukça yüksek süs bitkidir. Ayrıca *Adonis flammea*, *Ceratocephalus falcatus* gibi yörede doğal olarak yetişen ve susuzluk toleransı yüksek olan

türler de alanlarda kullanılabilir. Böylelikle bitkilere peyzaj değeri kazandırılarak kentsel biyoçeşitliliğe katkı sağlanabilir. Tarihi ve kültürel alanlarda suyun etkin kullanımını teşvik etmek amacıyla yağmur suyu kullanımı ile ilgili yapısal ve bitkisel çalışmaların yapılması faydalı olacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Albayrak, Y. (2019). Şanlıurfa'da Yeni Bulunan Kaya Mezarları Taban Mozaikleri. *Karadeniz Uluslararası Bilimsel Dergi*, 41, 213-224.
- AlHalim, W. A. (2020). Xeriscape as an Approach to Save Water in Landscape Projects. *Journal of Engineering Sciences (JES)*, 48(2), 287-301.
- Aşık, Ş., Çamoğlu, G., Akkuzu, E., Kaya, Ü. & Şahin, M. (2010). Zeytinde (*Olea europaea* L., cv. Memecik) Farklı Sulama Düzeylerinin Vejetatif Gelişime ve Verime Etkisi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2, 33-39.
- Çalış, E. (2020). Şanlıurfa Müzesi'nde Bulunan Artuklu Dönemine Ait Bir Grup Sikke. *Manisa Celal Bayar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 18(3), 253-276. <https://doi.org/10.18026/cbayarsos.684237>.
- Çetin, N., Mansuroğlu, S., & Onac, A. (2018). Xeriscaping feasibility as an urban adaptation method for global warming: A case study from Turkey. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(3), 1009-1018. <https://doi.org/10.15244/pjoes/76678>.
- Çorbacı, Ö. L., Yazgan, M. E., & Özyavuz, M. (2017). *Kurakçıl Peyzaj (Xeriscape) ve Uygulamaları*. Edirne: Karakayalar Matbaası.
- Çorbacı, Ö. L., & Ekren, E. (2022). Kentsel Açık Yeşil Alanların Kurakçıl Peyzaj Açısından Değerlendirilmesi Ankara Altınpark Örneği. *Peyzaj Araştırmaları ve Uygulamaları Dergisi*, 4(1), 1-11. <https://doi.org/10.56629/paud.1137410>.
- Dias, M. C., Azevedo, C., Costa, M., Pinto, G., & Santos, C. (2014). *Melia azedarach* plants show tolerance properties to water shortage treatment: an ecophysiological study. *Plant physiology and biochemistry*, 75, 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.12.014>.
- Ekren, E. (2014). *Peyzaj Bitkileri ve Özellikleri Angiospermae (Kapalı Tohumlular)*. İstanbul: Cinius Yayınları.
- Erken, K. & Özzembak M. E. (2013). Manisa katırtırnağının (*Genista lydia* var. *lydia* Boiss.) süs bitkisi ve fidan büyütme özelliklerinin belirlenmesi. *V. Süs Bitkileri Kongresi*, 06-09 Mayıs 2013, Yalova.
- Google Earth Pro, (2023). Şanlıurfa. https://earth.google.com/web/search/%c5%9eanl%c4%b1urfa/@37.16713752,38.82582506,504.3255976a,29658.20506749d,35y,0h,0t,0r/data=CnYaTBJGCIUweDE1MzQ3MwVIZGM2MTkwOTE6MHg4ZTc4ODUxNmI3MDk0NjZjGYbcsX1tUJAIYh9p27TZUNAKgvFnmFubMSxdXJmYRgCIAEiJgokCV4ICg07_zNAEVwICg07_zPAGVh7NYzv90RAIUZIPIF_uU3A. (Erişim Tarihi: 03.04.2023).
- Gür, N. & Erduran Nemutlu, F. (2021). Tarihi Alanlarda Dikey Bahçe Kullanımı: Hasan Mevsuf Şehitliği Örneği Çanakkale. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 23 (3) , 792-807. <https://doi.org/10.24011/barofd.975280>.
- Hersek, G. (2019). *Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Merkez Yerleşkesinin Kurakçıl Peyzaj Tasarım Yaklaşımına Göre İrdelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- Huang, S., Zhang, X., Yang, L., Chen, N., Nam, W. H., & Niyogi, D. (2022). Urbanization-induced drought modification: example over the Yangtze River Basin, China. *Urban Climate*, 44, 101231. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101231>.
- İrcan, M. R., & Duman, N. (2021). Standartlaştırılmış Yağış İndisi (SYİ) Yöntemi ile Şanlıurfa İli Kuraklık Analizi. *Coğrafya Dergisi*, (42), 1-18.

- Kamer Aksoy, O. , Akdoğan, S. & Sünbül, V. (2022). Çankırı Kenti Örneğinde Kent Parklarının Kurakçıl Peyzaj Açısından İrdelenmesi. *Turkish Journal of Forest Science*, 6 (1), 327-338. <https://doi.org/10.32328/turkjforsci.1079202>.
- Karaca, E., & Kuşvuran, A. (2012). Çankırı Kenti Peyzaj Düzenlemelerinde Kullanılan Bazı Bitkilerin Kurakçıl Peyzaj Açısından Değerlendirilmesi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 19-24.
- Karavaş, B. & Çelik, M. (2021). Kent Kimliğini Oluşturan Kent İmgelerinin Kültürel Ekosistem Servisleri Bağlamında Değerlendirilmesi “Balıklıgöl ve Çevresi Örneği”. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 23 (3) , 767-778. <https://doi.org/10.24011/barofd.941519>.
- Kavuran, D. & Yılmaz, R. (2022). Kurakçıl Peyzaj Çalışmalarında Uygun Bitki Türü Seçimi: Süleymanpaşa, Tekirdağ Örneği. *PEYZAJ*, 4 (2) , 69-91. <https://doi.org/10.53784/peyzaj.1167964>.
- Kaylı, A. & Güneş Gölbe, A. (2020). Yeşil Altyapı ve Yeşil Bina Bileşeni Olarak Kurakçıl Peyzaj Uygulamaları. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 57 (2) , 303-311. <https://doi.org/10.20289/zfdergi.669799>.
- Liang, L., Wang, Z., & Li, J. (2019). The effect of urbanization on environmental pollution in rapidly developing urban agglomerations. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117649. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117649>.
- Liang, W., & Yang, M. (2019). Urbanization, economic growth and environmental pollution: Evidence from China. *Sustainable Computing: Informatics and Systems*, 21, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.suscom.2018.11.007>.
- Meteoroloji Genel Müdürlüğü (2023). İllere Ait Mevsim Normalleri (Şanlıurfa). <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=SANLIURFA>. (Erişim Tarihi: 03.04.2023).
- Paydaş, E. , Demir, R. & Şelli, M. Ş. (2018). Atriplex spp. Çalı bitkilerinin hayvan beslemede kullanım olanakları. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 33 (1) , 19-28.
- Porio, E., Dator-Bercilla, J., Narisma, G., Cruz, F., & Yulo-Loyzaga, A. (2019). Drought and urbanization: The case of the Philippines. (ss. 183-208) *Urban Drought: Emerging Water Challenges in Asia*. Berlin: Spinger. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8947-3_12.
- Schmidt, K. (2000). Göbekli Tepe, southeastern Turkey: A preliminary report on the 1995-1999 excavations. *Paléorient*, 45-54.
- Sevgin, N. (2010). *Badem (Prunus dulcis (Mill.) D.A Weeb) 'in in vitro Mikro çoğaltılması ve Mikrosürgünlerin Köklenmesini Etkileyen Bazı Faktörlerin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.
- TÜİK (2023). Coğrafi İstatistik Portalı. <https://cip.tuik.gov.tr/>. (Erişim Tarihi: 03.04.2023).
- Ünal Çilek, M. (2022). Kurakçıl Peyzaj Tasarımının Yedi Basamağı: Arizona Eyalet Üniversitesi Kampüsü. *ArtGRID - Journal of Architecture Engineering and Fine Arts*, 4 (2) , 222-239. <https://doi.org/10.57165/artgrid.1202067>.
- Vikipedi (2023a). Türkiye. <https://tr.wikipedia.org/wiki/T%C3%BCrkiye>. (Erişim Tarihi: 03.04.2023).
- Vikipedi (2023b). Güneydoğu Anadolu Bölgesi. https://tr.wikipedia.org/wiki/G%C3%BCneydo%C4%9Fu_Anadolu_B%C3%B6lgesi. (Erişim Tarihi: 03.04.2023).
- Vikipedi (2023c). Şanlıurfa. <https://tr.wikipedia.org/wiki/%C5%9Eanl%C4%B1urfa>. (Erişim Tarihi: 03.04.2023).
- Yazıcı, N., Dönmez, Ş. & Kuş Şahin, C. (2014). Evaluation in terms of Xeric Landscape Design of Some Plants Used in Landscape Designs in Isparta. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 14 (2), 199-208.
- Yurddaş, M. (2022). *Şanlıurfa İlinin Sanayi Coğrafyası*. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>.

Atf İçin: Temel, S., Keskin, B. ve Akbay Tohumcu, S. (2024). Gübresiz ve Yağış Koşulları Altında Yetiştirilen *Atriplex nitens*'de Farklı Sıra Aralıklarının Tohum Verim ve Verim Özelliklerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 458-469.

To Cite: Temel, S., Keskin, B. & Akbay Tohumcu, S. (2024). The Effect of Different Inter-Row Spacings on Seed Yield and Components in *Atriplex nitens* Grown under Unsoiled and Rainfall Conditions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 458-469.

Gübresiz ve Yağış Koşulları Altında Yetiştirilen *Atriplex nitens*'de Farklı Sıra Aralıklarının Tohum Verim ve Verim Özelliklerine Etkisi

Süleyman TEMEL^{1*}, Bilal KESKİN¹, Seda AKBAY TOHUMCU¹

Öne Çıkanlar:

- Sıra aralıkları belirlendi
- Tohum verimleri belirlendi
- Biyolojik verimler belirlendi

Anahtar Kelimeler:

- Ekim sıklığı
- Kuru koşullar
- Selvi sirken
- Tohum verim özellikleri

ÖZET:

Kurak ve tuzlu koşullarda rahatlıkla gelişebilen ve birim alandan yüksek miktarda kaba yem ve tohum materyali üretebilen *Atriplex nitens* hem kaba yem açığı kapatmada hem de marjinal alanların üretime kazandırılmasında önemli bir avantaj olarak görülmüştür. Ancak bitki ile ilgili agronomik çalışmalar kısıtlı olup tohum verimi üzerine farklı sıra aralıklarının etkisini ortaya koyan bir çalışma bulunmamaktadır. Bu amaçla kurak iklim özelliğe sahip İğdır'da yağış koşulları altında hiç gübre uygulanmadan yetiştirilen *Atriplex nitens*'de tohum verim bileşenleri üzerine farklı sıra aralıklarının (22.5, 45.0 ve 67.5 cm) etkisini belirlemek için 2 yıl süreyle (2021-2022) bir çalışma planlanmıştır. Araştırma tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Sıra aralıklarına göre bazı parametreler önemli farklılık göstermiştir. En yüksek bitki boyu (3.19 m), sap kalınlığı (17.0 mm) ve olgunlaşma süresi (192.3 gün) 67.5 cm aralıklarla ekilen parsellerde, en yüksek tohum verimi (1315 kg da), en yüksek sap verimi (3970 kg/da) ve en yüksek biyolojik verim (5285 kg/da) 22.5 cm aralıklarla ekilen parsellerde ölçülmüştür. Fakat, hasat indeksi (%28.94-29.36) ve brakteollü bin tane ağırlığı (10.71-11.49 g) ise 45.0 ve 67.5 cm aralıklarla ekilen parsellerde belirlenmiştir. Yıllar açısından değerlendirildiğinde bitki boyu 2022 yılında yüksek bulunurken, olgunlaşma süresi, prikarp bin tane ağırlığı ve hasat indeksi bitkilerin generatif aşamasına tekabül eden aylarda yağış miktarının fazla olduğu 2021 yılında daha yüksek bulunmuştur. Oysa incelenen diğer parametreler yıllara göre değişen yağış miktarlarından etkilenmemiştir.

The Effect of Different Inter-Row Spacings on Seed Yield and Components in *Atriplex nitens* Grown under Unsoiled and Rainfall Conditions

Highlights:

- Inter-row spacings were determined
- Seed yields were determined
- Biological yields were determined

Keywords:

- Sowing density
- Arid conditions
- Mountain spinach,
- Seed yield components

ABSTRACT:

Atriplex nitens, which can easily grow in arid and saline conditions and produce high amounts of roughage and seed material, has been seen as an important advantage in both closing the forage deficit and bringing marginal areas into production. However, agronomic studies on the plant are limited, and there is no study revealing the effect of inter-row spacing on seed yield. For this purpose, for 2 years (2021-2022), a study was planned to determine the effect of inter-row spacings (22.5, 45.0 and 67.5 cm) on seed yield components in *Atriplex nitens* grown under unsoiled and rainfall conditions in İğdır with arid climate. The study was established according to the randomized blocks experimental design with 3 replications. Some parameters showed significant differences according to inter-row spacing. The highest plant height (3.19 m), stem thickness (17.0 mm) and maturation time (192.3 days) were measured in the plots grown with 67.5 cm row spacing, and the highest seed yield (1315 kg/da), the highest stem yield (3970 kg/da) and the highest biological yield (5285 kg/da) in the plots grown with 22.5 cm row spacing. However, harvest index (28.94 - 29.36%) and bracteole thousand grain weight (10.71 - 11.49 g) were determined in the plots grown with 45.0 and 67.5 cm row spacings. When evaluated in terms of years, plant height was high in 2022, while maturation time, pericarp thousand grain weight and harvest index were found to be higher in 2021 when the amount of rainfall was high in the months corresponding to the generative phase of the plants. However, the other parameters examined were not affected by rainfall amounts that vary according to years.

¹ Süleyman TEMEL (Orcid ID: 0000-0001-9334-8601), Bilal KESKİN (Orcid ID: 0000-0001-6826-9768), Seda AKBAY TOHUMCU (Orcid ID: 0000-0002-0725-1318), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, İğdır, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Süleyman TEMEL, e-mail: stemel33@hotmail.com

GİRİŞ

Atriplex sp. (Chenopodiaceae) cinsi Dünya'nın özellikle de Avrupa, Asya, Afrika, Avustralya ve Kuzey Amerika'nın kurak ve yarı-kurak bölgelerine uyum sağlamış ve çoğu tuza toleranslı 260'dan fazla tür içermektedir (Kadereit ve ark., 2010; Temel ve Tan, 2012). Bu türlerden bir tanesi de *Atriplex nitens* (Selvi sirken) olup Dünya'da Orta ve Güney-Batı Asya'da, Türkiye'de ise Iğdır, Kars, Erzurum, Kayseri, Konya, Ankara ve Tokat illerinde doğal olarak yetişmektedir (Acar ve Dursun, 2012; Temel ve ark., 2017). Selvi sirken dik gelişme gösteren terofit hayat formuna sahip otsu bir türdür. Ekstrem iklim (sıcak, kurak ve soğuk) ve toprak (tuzlu ve alkali) koşullarında rahatlıkla gelişebilmekte ve hiçbir gübre uygulaması yapılmadan birim alandan yüksek miktarda toprak üstü biomas üretebilmektedir (Temel ve Şahin, 2022; Keskin ve Temel, 2022). Bitkinin erken gelişme dönemindeki yaprakları insan gıdası olarak, sapları yakacak olarak ve yüksek sekonder bileşiklere sahip tohumları ise sağlık ve gıda sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Wright ve ark., 2002; Jman Redzic, 2006; Acar ve ark., 2017; Rinchen ve ark., 2017; Acar ve ark., 2019; Kadioğlu ve ark., 2022). Ayrıca bitkinin ürettiği toprak üstü biomas hayvan beslenmesinde yem kaynağı olarak da tercih edilmektedir.

Yapılan çalışmalar herhangi bir gübre uygulaması yapılmadan sulu ve kuru koşullarda yetiştirilen Selvi sirken bitkisinde ekim ve hasat dönemlerine göre değişimle birlikte orta kalitede (%9.07 - 11.05 HP, %57.9 - 59.1 NDF, %60.5 - 60.9 KMS ve 96.2 - 98.9 NYD) ve yüksek miktarda yaş ot (6105.4 - 13807.9 kg/da) ve kuru ot (1938.4 - 3748.3 kg/da) verimlerinin alındığını ortaya koymuştur (Keskin ve Temel, 2022; Temel ve Keskin, 2022a; Temel ve ark., 2022a; Temel ve ark., 2022b). Araştırmacılar elde edilen bu sonuçlara göre Selvi sirken bitkisinin alternatif kaba yem kaynağı olarak hayvan beslenmesinde kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Ayrıca ekim zamanlarına göre değişimle birlikte kuru koşullarda yürütülen çalışmalarda Selvi sirken bitkisinden 490.4 - 1834.9 kg/da tohum verimi, 1583.5 - 3928.2 kg/da sap verimi, 2099.3 - 5763.1 kg/da biyolojik verim (Keskin ve ark., 2023), sulu koşullarda ise 873.3 - 3055.6 kg/da tohum verimi, 2049.7 - 4966.7 kg/da sap verimi ve 3081.0 - 8022.3 kg/da biyolojik veriminin elde edildiğini bildirmişlerdir (Temel ve Keskin, 2022b). Ekstrem yetişme koşullarından sağlanan bu yüksek verimler dikkate alındığında Selvi sirken bitkisi, hem kuraklık ve tuzluluktan dolayı terk edilmiş alanların üretime kazandırılmasında hem de hayvanlara yem kaynağı sağlaması açısından avantajlı bir bitki olarak görülmektedir.

Ülkemizde önemli bir kaba yem açığı bulunmakta ve bunun nedenlerinden bir tanesi de tarla tarımı içerisinde yem bitkileri ekim alanlarının istenilen seviyelerde olmamasıdır (Temel ve Şahin, 2011; Okçu, 2020; Yavuz ve ark., 2020; Tan ve Yolcu, 2021). Bu da farklı ekolojik koşullara uyum sağlayabilen yem bitkisi tür ve çeşitlerinin yeterince geliştirilmemiş olması ve gereksinim duyulan tohumluk materyalinin temin edilememesinden kaynaklanmaktadır. Her ne kadar Devlet tarafından yapılan desteklemelerle tarla tarımı içerisinde yem bitkileri ekim alanları bir miktar artış gösterse de bu yeterli düzeyde değildir (Acar ve ark., 2020). Ekim alanlarının arzu edilen seviyelere ulaşması ve artışlardaki devamlılığın sağlanması için yem bitkilerinde tohumluk üretimlerine hız verilmesi ve farklı ekolojik koşullar altında tescil edilmiş tür ve çeşitlerde temel agronomik uygulamaların bir an önce tamamlanması gerekmektedir. Agronomik uygulamalar içerisinde ekim normu ya da uygun ekim sıklığını sağlayan sıra aralıklarının bilinmesi yem bitkileri yetiştiriciliğinde yüksek miktar ve kalitede tohum verimlerinin alınabilmesi için büyük önem arz etmektedir. Ekim normları ise; bitkilerin genetik ve morfolojik yapıları, tohum canlılığı ve iriliği, üretim amaçları, ekim yöntemleri ve bölgenin ekolojik koşullarının (yağış miktarı ve dağılımı, sıcaklık, nem, toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri) yanı sıra kültürel uygulamalara (sulama, bitki sıklığı, gübreleme, tohum yatağının durumu) bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir (Tan, 2018). Nitekim tohumluk üretimi amacıyla yetiştirilen farklı yem bitkisi ve alternatif türlerde yapılan

Gübresiz ve Yağış Koşulları Altında Yetiştirilen Atriplex nitens'de Farklı Sıra Aralıklarının Tohum Verim ve Verim Özelliklerine Etkisi

çalışmalarda bazı araştırmacılar dar sıra aralıkları (artan ekim normunda) ile (Martiniello ve Ciola, 1994; Bertero ve Ruiz, 2008; Geren ve ark., 2015; Kavut ve Çelen, 2017; Önkür ve Keskin, 2019; Soysal ve ark., 2020; Yılmaz, 2021), bazı araştırmacılar ise geniş sıra aralıkları ile yetiştirilen bitkilerde tohum verimlerinin daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır (Huebner, 2002; Bozoğlu ve ark., 2004; Türk ve Çelik, 2005).

Ancak Selvi sirken bitkisinde tohum verimi üzerine farklı sıra aralıklarının etkisini ortaya koyan bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle son yıllarda ülkemizde popüleritesi artan ve aşırı kurak ve tuzlu koşullarda yetişebilen Selvi sirken bitkisinde daha yüksek miktar ve kalitede tohum verimlerinin elde edilebilmesi için uygun sıra aralıklarının belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut çalışma ile yağış koşulları altında hiçbir gübre uygulaması yapılmadan yetiştirilen Selvi sirken bitkisinde farklı sıra aralıklarının tohum verimi ve bazı verim bileşenleri üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışma 853 m rakımda yer alan kurak iklim özelliğe sahip Iğdır İli ekolojik koşullarında (39° 55'43" K, 44° 05' 41" D) iki yıl süre ile (2021 - 2022) yürütülmüştür. Bitkinin gelişme süresi boyunca (Mart - Eylül) bölgenin uzun yıllar ortalamasına ait toplam yağış miktarı 176.2 mm, ortalama sıcaklık 19.0 °C ve nispi nem %47.7, deneminim kurulduğu 2021 ve 2022 yıllarında ise bu değerler sırasıyla 159.8-137.5 mm, 21.4-20.2 °C ve %44.5-45.6 olarak ölçülmüştür (Anonim, 2023; Çizelge 1). Bu veriler uzun yıllar ortalamasına göre denemenin yürütüldüğü yılların, 2021 yılına göre de 2022 yılının daha kurak bir yıl olduğunu göstermiştir.

Çizelge 1. Araştırmanın yürütüldüğü bölgeye ait bazı iklim değerleri

Aylar	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ortalama/toplam
Yıllar	Nispi nem (%)							
2021	55.3	44.0	46.7	34.4	46.0	40.6	44.8	44.5
2022	54.9	43.8	53.8	47.2	37.3	39.5	42.5	45.6
UYO*	50.3	49.5	51.5	45.9	43.3	44.6	48.9	47.7
	Sıcaklık (°C)							
2021	7.4	17.4	21.1	26.8	27.4	27.4	22.2	21.4
2022	5.1	15.7	17.1	24.5	27.7	27.9	23.1	20.2
UYO	7.1	13.3	17.7	22.4	26.3	25.7	20.9	19.0
	Yağış (mm)							
2021	46.4	18.4	42.1	0.7	32.4	8.3	11.5	159.8
2022	24.8	25.8	54.8	26	0.2	0.4	5.5	137.5
UYO	21.8	38.2	49.5	32.3	14.5	9.5	10.2	176.2

*Uzun yıllar ortalaması (1978-2020)

Her iki yılda da araştırma sahasından toprak örnekleri (0 - 30 cm derinliğinden) alınmış ve analiz sonuçları Çizelge 2'de sunulmuştur. Mevcut bu verilere göre toprakların hafif alkali, hafif tuzlu, kireçli ve killi-tınlı yapıda, elverişli fosfor içeriği az, potasyum içeriği yeterli ve organik madde içeriğinin ise çok az olduğu belirlenmiştir (Richards, 1954; Ülgen ve Yurtsever, 1995; Saraçoğlu ve ark., 2014).

Çizelge 2. Deneme sahası toprakların bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri

	Saturasyo n (%)	pH	Toplam tuz (%)	CaCO ₃ (%)	Organik madde (%)	P ₂ O ₅ (kg/da)	K ₂ O (kg/da)
2021	57.00	7.65	0.17	3.63	0.75	4.60	36.00
2022	68.00	7.89	0.20	4.30	0.51	3.60	32.00
Sınıf	Killi-Tınlı	Hafif alkali	Hafif tuzlu	Kireçli	Çok az	Az	Yeterli

Her iki yılda da çalışma Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre üç tekrarlamalı olarak kurulmuş, blok ve parseller arasında 3.0 m boşluk bırakılmıştır. Araştırmada farklı sıra aralıkları (22.5 cm, 45.0 cm ve 67.5 cm) faktör olarak değerlendirilmiş ve sıra arası 22.5 cm olanlarda 12 adet, 45.0 cm olanlarda 6 ve 67.5 cm olanlarda ise 4 adet sıra yer almıştır. Buna göre her bir parselin alanı 8.1 m² (2.70 x 3.0 m) olarak planlanmıştır. Ekimler yağışları müteakiben toprağın tavda olduğu dönemde hazırlanan tohum yatağına 10 cm sıra üzeri mesafe ve 4 - 5 cm derinliğinde markörle açılan çizilere elle ekilmiştir. Tohum ekimleri ilk yıl 21.03.2021, ikinci yıl ise 27.03.2022 tarihinde yapılmıştır. Yıllara göre ekimlerin farklı tarihlerde gerçekleşmesi iklim ve toprak koşullarının ekim için uygun olmamasından kaynaklanmıştır. Mevcut denemede bitkilere her hangi bir sulama, gübre, insektisit ve herbisit uygulaması yapılmamıştır. Sadece parsel ve bloklar arasında çıkan yabancı otlar çapalama ve elle yolmak suretiyle kontrol altına alınmıştır.



Şekil 1. Hasat dönemi ve farklı irilikteki brakteollü ve brakteolsüz tohumlar

Tohum hasatları bitkideki meyvelerin %75'nin ve sapların ise tamamen sarardığı dönemde yapılmıştır (Şekil 1). Hasat tarihleri yıllara ve sıra aralıklarına göre değişkenlik göstermiştir. Oluşan bu farklılıklar da ekim tarihleri baz alınarak arada geçen süre bitkilerin olgunlaşma süresi (gün) olarak kaydedilmiştir. Hasat döneminde parsel kenarlarından birer sıra ve başlardan da 0.5 m'lik kısımlar biçilip kenar tesiri olarak atılmış ve ölçümler (bitki boyu ve sap kalınlığı) kalan alan içerisinde rastgele seçilen 10 bitki üzerinden yapılmıştır (Temel ve Keskin, 2022b). Daha sonra parsel içerisindeki bitkiler bağ makası ile kesilip, bez torbalara doldurulmuş ve iyice kurumaları için 40 °C'ye ayarlı kurutma fırınına konulmuştur. Kuruma sonrası bitkiler harman edilerek brakteollü (kabuklu) meyveler (tohumlar) saplarından ayırt edilmiş ve ayrı ayrı tartılarak basit bir eşitlikle kg cinsinden dekara kabuklu tohum verimleri ve sap verimleri belirlenmiştir. Sonrasında ise sap ve tohum verimleri toplanarak biyolojik verimler, tohum verimleri biyolojik verimlere oranlanmak suretiyle de hasat indeksleri saptanmıştır (Temel ve Keskin, 2022b). 1000 tane ağırlıklarının belirlenmesi için öncelikle 4 tekrarlamalı olarak 100'er adet brakteollü (kabuklu) tohum sayımları yapılarak hassas terazide tartımları yapılmıştır. Sonrasında ise tartım sonucu elde edilen değerlerin ortalaması alınarak 10 ile çarpılmış ve brakteollü (kabuksuz) 1000 tane ağırlıkları gram cinsinden belirlenmiştir. Daha sonra aynı tohumlar kullanılarak kabukları (brakteoelleri) çıkartılmış (Şekil 1) ve benzer yol takip edilerek brakteolsüz (kabuksuz) 1000 tane ağırlıkları belirlenmiştir. Son aşamada ise çıkartılan kabukların ağırlıkları, brakteollü tohum ağırlığına oranlanarak kabuk oranları tespit edilmiştir.

Mevcut çalışmadan elde edilen veriler JMP (5.0.1) istatistik programında Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre (yıl tekrarlamalı olarak) varyans analizine tabii tutulmuş ve önemli çıkan ortalamaların karşılaştırılması LSD_(0.05) testine göre yapılmıştır (JMP, 2003).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bitki Boyu ve Sap Kalınlığı

Susuz ve gübresiz koşullarda yetiştirilen Selvi sirken bitkisinde sıra aralıklarının bitki boyu ve sap kalınlığı üzerine etkisi %1 seviyesinde, yılların ise sadece bitki boyu üzerine etkisi %5 düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 3). Çizelge 3 incelendiğinde, sıra aralığı mesafe arttıkça bitki boyu ve sap kalınlıklarının arttığı görülmüş ve en yüksek değerler geniş sıra aralığında (67.5 cm) belirlenmiştir. Bu, dar sıra aralığına göre geniş sıra aralığında yetişen bitkilerin birim alanda yer alan birey sayısının az olmasına bağlı olarak ortam koşullarından (yağış, ışık, sıcaklık, besin v.b.) daha fazla istifade etmelerinden kaynaklanmış olabilir. Nitekim ortam koşullarından daha fazla istifade edebilen bitkiler daha gümrak bir gelişme gösterebilmektedirler. Literatür taramaları Selvi sirken bitkisinde tohum verimi üzerine farklı sıra aralıklarının etkisini ortaya koyan herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak kurak koşullarda tohum verimi üzerine farklı ekim zamanlarının test edildiği Selvi sirken de bitkiler 45 cm sıra arası ve 10 cm sıra üzeri mesafe ile yetiştirilmiş ve bitki boylarının 2.75 - 3.20 m, ana sap kalınlıklarının ise 14.2 - 19.9 mm arasında değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Keskin ve ark., 2023). Ayrıca aynı familya içerisinde yer alan ve tohum için yetiştirilen kinoa bitkisinde azalan sıra aralığı ile birlikte bitki boyu ve sap kalınlıklarının azaldığı ifade edilmiştir (Spehar ve da Silva Rocha, 2009; Geren ve ark., 2015; Önkür ve Keskin, 2019). Yine farklı yem bitkisi ve kültürü yapılan bazı türlerde yapılan çalışmalarda azalan sıra aralıklarına bağlı olarak ya da birim alandaki bitki sıklığının artmasıyla bitki boyları ve sap kalınlıklarının azaldığı rapor edilmiştir (Kökten ve ark., 2011; Şaman ve Öztürk, 2012; Katar ve Katar, 2017).

Çizelge 3. *Atriplex nitens*'in farklı sıra aralıklarındaki bitki boyu ve sap kalınlığı

Sıra aralığı	Bitki boyu (m)				Sap kalınlığı (mm)			
	22.5	45.0	67.5	Ortalama	22.5	45.0	67.5	Ortalama
2021	2.70	2.86	3.14	2.90 b	12.9	14.8	16.6	14.7
2022	2.99	3.05	3.23	3.09 a	14.8	15.5	17.3	15.9
Ortalama	2.85 b	2.96 b	3.19 a	3.00	13.9 c	15.1 b	17.0 a	15.3
LSD _(0.05)	Yıl: 0.15*, SA: 0.14**, SA x Yıl: ö.d.				Yıl: ö.d., SA: 1.24**, SA x Yıl: ö.d.			

* ve ** sırasıyla $p \leq 0.05$ ve $p \leq 0.01$ seviyesinde önemli, ö.d. ise önemsizdir. Farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak önemlidir

Yıllar açısından değerlendirildiğinde, 2022 yılında bitkilerin daha fazla bir boylanma gösterdiği görülmüştür (Çizelge 3). Ayrıca sap kalınlıkları istatistiki olarak önemsiz bulunsada 2022 yılında daha yüksek bulunmuştur. Bu farklılıklar bitkilerin vejetatif gelişimlerini aktif olarak gerçekleştirdikleri Nisan-Haziran aylarında düşen yıllık yağış miktarının 2021 yılına göre 2022 yılında daha yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir (Çizelge 1). Çünkü yağış veya sulama bitkilerin vejetatif (bitki boyu ve sap kalınlığı) gelişimlerinin daha gümrak oluşmasına önemli katkılar sunmaktadır (Liu ve Stutzel, 2004; Taiz ve Zeiger, 2008; Gençtan, 2012). Kuru koşullarda 40 cm sıra arası ve 10 cm sıra üzeri mesafeyle yetiştirilen Selvi sirken bitkisinin tohum verimi ve bazı verim özellikleri üzerine farklı ekim zamanlarının test edildiği bir çalışmada da; yağışın yüksek olduğu yılda bitki boyu (3.14 m) ve sap kalınlığının (17.4 mm) daha yüksek olduğu rapor edilmiş (Keskin ve ark., 2023) ve bu sonuçlar mevcut araştırma bulgularımızla paralellik göstermiştir. Kuru koşullarda tohum üretim amacıyla yetiştirilen farklı alternatif yem bitkisi türlerinde yapılan çalışmalarda da yağışın (toprak neminin) yüksek olduğu

ortamlarda bitki boyu ve sap kalınlıklarının daha yüksek olduğu ortaya konmuştur (Temel ve ark., 2020; Temel ve Tufur Öztürk, 2020; Keskin ve ark., 2021).

Tohum Verimi ve Sap Verimi

Tohum ve sap verimi üzerine sıra aralıklarının etkisi istatistiki olarak önemli ($p \leq 0.01$) bulunurken, yılların herhangi bir etkisi olmamıştır (Çizelge 4). Buna göre en yüksek tohum (1315 kg/da) ve sap verimleri (3970 kg/da) dar sıra aralığında (22.5 cm) belirlenmiş ve sıra aralığı arttıkça hem tohum hem de sap verimlerinde önemli düşüşler saptanmıştır. Geniş sıra aralıklarına göre dar sıra aralığında (22.5 cm) birim alanda yer alan bitki sayısının fazla olması tohum ve sap verimlerinin yüksek çıkmasına neden olmuş olabilir. Literatür taramalarında Selvi sirken bitkisinin tohum verimi üzerine farklı sıra aralıklarının etkisini ortaya koyan bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak aynı familya içerisinde bulunan kinoa bitkisinde geniş sıra aralığına göre dar sıra aralığında yetiştirildiği zaman daha yüksek tohum verimlerinin alındığını bildirmişlerdir (Berti ve ark., 1998; Bertero ve Ruiz, 2008; Geren ve ark., 2015). Ayrıca kuru koşullarda 45 cm sıra aralığı ve 10 cm sıra üzeri mesafeyle yetiştirilen Selvi sirken bitkisinde ekim zamanlarına göre tohum verimlerinin 544.3 - 1586.6 kg/da ve sap verimlerinin ise 1592.2 - 3541.5 kg/da arasında değiştiği bildirilmiştir (Keskin ve ark., 2023). Diğer taraftan tohum üretimi amacıyla yetiştirilen bazı yem bitkileri ve farklı kültür bitkileri üzerinde yürütülen çalışmalarda azalan sıra aralığı ile birlikte ya da birim alana düşen tohumluk miktarının artmasıyla tohum ve sap verimlerinin arttığı ortaya konmuştur (Farsak ve Kaynak, 2010; Şaman ve Öztürk, 2012; Geren ve ark., 2015; Kavut, 2016; Katar ve Katar, 2017; Kavut ve Çelen, 2017; Önkür ve Keskin, 2019; Soysal ve ark., 2020; Yılmaz, 2021). Tohum ve sap verimleri yıllar açısından farklılık göstermemiştir. Ancak bitkilerin vejetatif gelişimlerini yoğun olarak gerçekleştirdikleri Nisan-Haziran aylarında düşen yağış miktarının 2021 yılına göre 2022 yılında fazla olması sap verimlerinin, meyve oluşumu ve tohum olgunlaştırmalar dönemlerine tekabül eden Temmuz-Eylül aylarında düşen yağış miktarının da 2022 yılına göre 2021 yılında yüksek olması tohum verimlerinin daha yüksek oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4. *Atriplex nitens*'in farklı sıra aralıklarındaki tohum verimi ve sap verimi

Sıra aralığı	Tohum verimi (kg/da)				Sap verimi (kg/da)			
	22.5	45.0	67.5	Ortalama	22.5	45.0	67.5	Ortalama
2021	1372	1149	918	1147	3476	2497	1936	2636
2022	1257	1009	869	1045	4464	2845	2413	3241
Ortalama	1315 a	1079 b	893 c	1096	3970 a	2671 b	2174 c	2938
LSD (0.05)	Yıl: ö.d., SA: 107.1**, SA x Yıl: ö.d.				Yıl: ö.d., SA: 470.7**, SA x Yıl: ö.d.			

** $p \leq 0.01$ seviyesinde önemli, ö.d. ise önemsizdir. Farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak önemlidir

Biyolojik Verim ve Hasat İndeksi

Çizelge 5 incelendiğinde sıra aralıklarına göre biyolojik verimler 3068-5285 kg/da arasında değişim göstermiş ve %1 seviyesinde istatistiki olarak önemli bulunmuştur. En yüksek biyolojik verim (5285 kg/da) dar sıra aralığında elde edilmiş ve sıra aralığı arttıkça da biyolojik verimlerde önemli düşüşler saptanmıştır. Geniş sıra aralıklarına göre dar sıra aralığında biyolojik verimlerin yüksek çıkması, tohum ve sap verimlerinin 22.5 cm sıra aralığında daha yüksek bulunmasından kaynaklanmıştır (Çizelge 4). Hasat indeksi açısından değerlendirildiğinde, sıra aralıklarının etkisi %5, yılların etkisi ise %1 düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 5). Çizelge 5 incelendiğinde, en yüksek hasat indekslerinin 45.0 ve 67.5 cm sıra aralıklarından, en düşük hasat indeksi oranının ise 22.5 cm sıra aralığından elde edildiği saptanmıştır. Dar sıra aralığında ekilen parsellerde bitkiler ortam koşullarından optimum bir şekilde istifade edemedikleri için daha cılız bir meyve veya tohum oluşturmuş olmaları buna neden olmuş olabilir. Nitekim dar sıra aralığında ekilen bitkilerde oluşan tohumların daha düşük bin tane ağırlığına

sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6). Selvi sirken bitkisinde farklı sıra aralıkları baz alınarak, biyolojik verim ve hasat indeksi üzerine sıra aralıklarının etkisini ortaya koyan herhangi bir bilimsel çalışma yapılmamıştır. Ancak kuru koşullarda 45.0 cm sıra aralığı ve 10.0 cm sıra üzeri mesafe ile yetiştirilen Selvi sirken bitkisinde yapılan bir çalışmada ise biyolojik verimlerin 2136.6 - 5128.1 kg/da, hasat indekslerinin de %25.5 - 33.2 arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir (Keskin ve ark., 2023). Ayrıca aynı familyada yer alan kinoa bitkisi dar sıra aralığına göre geniş sıra aralığı ile yetiştirildiğinde hasat indeksinin daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir (Bertero ve Ruiz, 2008). Yine çok yıllık çimde yapılan bir çalışmada dar sıra aralığında biyolojik verimlerin yüksek, hasat indeksinin ise düşük olduğu vurgulanmıştır (Yılmaz, 2021). Elde edilen bu sonuçların mevcut araştırma bulgularıyla paralellik gösterdiği görülmüştür.

Yıllar açısından değerlendirildiğinde yılların biyolojik verim üzerine herhangi bir etkisi bulunmazken, hasat indeksine etkisi ise çok önemli bulunmuştur (Çizelge 5). 2021 yılında hasat indeksinin 2022 yılına göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Oluşan bu farklılık ortam koşullarının yıllara göre farklılık göstermesinden kaynaklanmış olabilir. Nitekim meyve oluşumu ve tohum gelişimlerinin aktif olarak gerçekleştiği Temmuz - Eylül ayları arasında 2021 yılında düşen toplam yağış miktarının (52.2 mm) 2022 yılına (6.1 mm) göre daha fazla olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, ortam koşullarının daha uygun olduğu sulu koşullarda yetiştirilen Selvi sirken bitkisinde hasat indeksinin ortalama %33.8 (Temel ve Keskin, 2022b), kuru koşullarda ise bu oranın %29.8 olduğu belirlenmiştir (Keskin ve ark., 2023). Benzer şekilde kinoa bitkisinde de yağışın yüksek olduğu yılda hasat indeksinin daha fazla olduğu rapor edilmiş (Temel ve Tufur Öztürk, 2020) ve bu sonuçlar çalışma bulgularımızı destekler niteliktedir.

Çizelge 5. *Atriplex nitens*'in farklı sıra aralıklarındaki biyolojik verimi ve hasat indeksi

Sıra aralığı	Biyolojik verim (kg/da)				Hasat indeksi (%)			
	22.5	45.0	67.5	Ortalama	22.5	45.0	67.5	Ortalama
2021	4849	3646	2854	3783	28.89	31.68	32.11	30.89 a
2022	5721	3854	3282	4286	21.92	26.20	26.41	24.84 b
Ortalama	5285 a	3750 b	3068 c	4034	25.41 b	28.94 a	29.26 a	27.87
LSD _(0.05)	Yıl: ö.d., SA: 514.6**, SA x Yıl: ö.d.				Yıl: 4.04**, SA: 3.12*, SA x Yıl: ö.d.			

* ve ** sırasıyla $p \leq 0.05$ ve $p \leq 0.01$ seviyesinde önemli, ö.d. ise önemsizdir. Farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak önemlidir

Brakteollü ve Brakteolsüz Bin Tane Ağırlıkları

Yapılan istatistik analiz sonucu brakteollü (kabuklu) 1000 tane ağırlığı üzerine yılların ($p \leq 0.05$) ve sıra aralıklarının ($p \leq 0.01$) etkisi istatistiki olarak önemli bulunmuştur (Çizelge 6). Sıra aralıkları açısından değerlendirildiğinde, en yüksek brakteollü 1000 tane ağırlıklarının aynı istatistiki grupta yer alan 45.0 cm ve 67.5 cm sıra aralıklarında belirlendiği görülmüştür. Bu, susuz koşullarda geniş sıra aralıkları ile yetiştirilen bitkilerin ortam koşullarından (yağış, ışık, besin v.b.) daha fazla istifade etmelerine bağlı olarak, daha dolgun ve iri meyveler (tohumlar) oluşturmuş olmasından kaynaklanmış olabilir. Başka bir ifade ile dar sıra aralığında gölgelenmeye bağlı olarak alt yapraklar daha erken dönemde sarardığı için fotosentez oranı ve dolayısıyla tohumlara taşınan fotosentez ürünlerin miktarı azalmış olacağından bitkiler daha küçük irilikte brakteollü tohumlar oluşturmuş olabilir. Her ne kadar Selvi sirken bitkisinde farklı sıra aralıklarının test edildiği bir çalışma olmasa da, kuru koşullarda 45.0 cm sıra arası ve 10.0 cm sıra üzeri mesafeyle yetiştirilen bitkilerde ekim zamanlarına göre brakteollü bin tane ağırlıklarının 7.02 - 7.50 g arasında değiştiği ifade edilmiştir (Keskin ve ark., 2023). Ayrıca aynı familya içerisinde yer alan kinoa bitkisinde ve farklı yem bitkisi türlerinde yapılan çalışmalarda da birim alana düşen tohumluk miktarının azalmasıyla ya da bitkilerin daha geniş sıra aralıklarında

yetiştirilmesiyle bin tane ağırlıklarının arttığı ortaya konulmuştur (Türk ve Çelik, 2005; Bertero ve Ruiz, 2008; Geren ve ark., 2015; Kavut, 2016).

Brakteollü bin tane ağırlığı yıllara göre farklılık göstermiş ve 2021 yılında bin tane ağırlığı 2022 yılına göre daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 6). Bu, 2022 yılına göre 2021 yılında düşen yağış miktarının yüksek olmasına bağlı olarak ortam koşullarının daha uygun olması brakteollü 1000 tane ağırlığının 2021 yılında yüksek çıkmasına neden olmuş olabilir. Nitekim Temel ve Keskin (2022b) yağış miktarının yüksek olduğu yılda (7.23 g), düşük olduğu yıla göre (5.81 g) Selvi sirken bitkisinin daha yüksek brakteollü bin tane ağırlığına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca kuru koşullarda yürütülen bir çalışmada yağışın yüksek olduğu yılda yem bezelyesinde bin tane ağırlığının daha fazla olduğu rapor edilmiştir (Kavut ve Çelen, 2017). Her ne kadar brakteolsüz (kabuksuz) bin tane ağırlığı üzerine yılların ve sıra aralıklarının etkisi önemsiz bulunsa da, 2022 yılına göre 2021 yılında (4.51 g) ve dar sıra aralığına göre de geniş sıra aralığında (4.74 g) brakteolsüz 1000 tane ağırlığının daha yüksek olduğu saptanmıştır (Çizelge 6).

Çizelge 6. *Atriplex nitens*'in farklı sıra aralıklarındaki brakteollü ve brakteolsüz bin tane ağırlığı

Sıra aralığı	Brakteollü bin tane ağırlığı (g)				Brakteolsüz bin tane ağırlığı (g)			
	22.5	45.0	67.5	Ortalama	22.5	45.0	67.5	Ortalama
2021	9.30	11.53	12.38	11.07 a	4.00	4.68	4.86	4.51
2022	8.39	9.89	10.60	9.63 b	3.75	4.37	4.62	4.25
Ortalama	8.85 b	10.71 a	11.49 a	10.35	3.88	4.53	4.74	4.38
LSD _(0.05)	Yıl: 1.01*, SA: 1.06**, SA x Yıl: ö.d.				Yıl: ö.d., SA: ö.d., SA x Yıl: ö.d.			

* ve ** sırasıyla $p \leq 0.05$ ve $p \leq 0.01$ seviyesinde önemli, ö.d. ise önemsizdir. Farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak önemlidir

Olgunlaşma Süresi ve Kabuk Oranı

Olgunlaşma süreleri yıl ve sıra aralıkları açısından istatistiki olarak önemli farklılık göstermiştir ($p \leq 0.01$, Çizelge 7). En yüksek ve en düşük olgunlaşma süreleri sırasıyla 67.5 cm (192.3 gün) ve 22.5 cm (183.3 gün) sıra aralıklarında belirlenmiş ve sıra aralığı mesafesi azaldıkça olgunlaşma sürelerinin kısaldığı görülmüştür. Dar sıra aralığında yetiştirilen parsellerde birim alandaki bitki sayısının fazla olması buna neden olmuş olabilir. Çünkü çalışma susuz koşullarda yürütüldüğünden dar sıra aralığında yetişen bitkiler bir birleriyle daha fazla rekabete girmekte ve ortam koşullarında yer alan besin ve özellikle de suyun (nemin) daha hızlı tükenmesine neden olmaktadır. Yaşanan mevcut bu su stresine bağlı olarak da dar sıra aralığında yetişen bitkiler daha hızlı bir şekilde generatif aşamaya geçme meyiline girmiş olabilirler. Benzer sonuçlar yağış koşulları altında yetiştirilen kinoa ve börülce bitkisinde de ortaya konmuş ve birim alandaki bitki sıklığının artmasıyla olgunlaşma sürelerinin kısaldığı rapor edilmiştir (Spehar ve da Silva Rocha, 2009; El Naim ve ark., 2010).

Mevcut çalışmada çiçeklenme ve meyve oluşumlarının yoğun olarak gerçekleştiği Temmuz-Eylül ayları arasında düşen yağış miktarının 2021 yılına göre 2022 yılında daha düşük olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Bu da, 2022 yılında havanın daha kurak geçmesine bağlı olarak bitkilerin generatif aşamaya geçmelerini hızlandırmış ve olgunlaşma sürelerini kısaltmış olabilir. Nitekim kuru koşullarda Selvi sirken ve Yem bezelyesinde yürütülen çalışmalarda yağışın daha düşük olduğu yıllarda bitkilerin olgunlaşma sürelerinin daha kısa olduğu bildirilmiştir (Kavut ve Çelen, 2017; Keskin ve ark., 2023). Yine yapılan farklı bir çalışmada yetiştirme süresi boyunca düşen yağış miktarın fazla olduğu yılda (178.3 gün) Selvi sirken bitkisinde olgunlaşma süresinin daha uzun olduğu görülmüştür (Temel ve Keskin, 2022b). Kabuk oranı açısından değerlendirildiğinde, incelemeye alınan faktörlerin herhangi bir istatistiki etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 7). Yine de en düşük kabuk oranı 45.0 cm sıra aralığında, yıllar açısından ise 2022 yılında saptanmıştır.

Çizelge 7. *Atriplex nitens*'in farklı sıra aralıklarındaki olgunlaşma süresi ve kabuk oranı

Sıra aralığı	Olgunlaşma süresi (gün)				Kabuk oranı (%)			
	22.5	45.0	67.5	Ortalama	22.5	45.0	67.5	Ortalama
2021	188.0	192.3	198.3	192.9 a	58.16	56.78	60.65	58.53
2022	178.7	181.7	186.3	182.2 b	55.20	53.94	56.27	55.14
Ortalama	183.3 c	187.0 b	192.3 a	187.6	56.68	55.36	58.46	56.83
LSD _(0.05)	Yıl: 1.6**, SA: 1.3**, SA x Yıl: ö.d.				Yıl: ö.d., SA: ö.d., SA x Yıl: ö.d.			

** p≤0.01 seviyesinde önemli, ö.d. ise önemsizdir. Farklı harflerle gösterilen ortalamalar istatistiksel olarak önemlidir

SONUÇ

Selvi sirken bitkisinde tohum verimi ve bileşenleri üzerini farklı sıra aralıklarının etkisini belirlemek amacıyla iki yıl süreyle gübresiz ve kuru koşullarda yürütülen mevcut çalışmada; sıra aralığı arttıkça bitki boyu, sap kalınlığı, hasat indeksi, brakteollü bin tane ağırlığı ve olgunlaşma sürelerinin arttığı, tohum verimi, sap verimi ve biyolojik verimlerinin ise azaldığı ortaya konulmuştur. Ayrıca yetiştirme süresi boyunca düşen yağış miktarına bağlı olarak incelenen bazı parametreler yıllara göre önemli farklılıklar göstermiştir. Özellikle de hasat indeksi, brakteollü bin tane ağırlığı ve olgunlaşma süresi yağış miktarının fazlalığı ile birlikte artış göstermiştir. Mevcut bu sonuçlara göre; elde edilen materyal hayvan beslemede yem kaynağı olarak değerlendirilecekse en yüksek tohum ve sap verimlerinin elde edildiği 22.5 cm sıra aralığı ile ekilmeleri tercih edilmedi. Ancak ekstrem yetiştirme koşullarından sağlanan bu yüksek miktardaki tohum materyallerinin hayvan beslemede alternatif kesif yem kaynağı olarak sağlıklı bir şekilde önerilebilmesi için sonrasında yapılacak çalışmalarla tohumların yem kalite içerikleri ortaya konulmalıdır. Şayet mevcut materyal sonraki yıllarda tohumluk olarak kullanılacaksa da en yüksek hasat indeksi ve bin tane ağırlığının sağlandığı 45.0 cm ya da 67.5 cm sıra aralığı ile ekimlerinin yapılması uygun olacaktır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Acar, R. & Dursun, S. (2012). Importance and agricultural usage of *Atriplex nitens* Schkuhr. International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences, 2(3), 173-176.
- Acar, R., Özköse, A., Kahraman, O., Özbilgin, A. & Özcan, M. M. (2019). Determination of some plant characteristics and feed value of drought-resistant Mountain Swan (*Atriplex nitens*). Zeitschrift für Arznei und Gewürzpflanzen, 24(2), 94-96.
- Acar, R., Özköse, A. & Koç, N. (2017). Investigation of Alternative Use Potential of *Atriplex nitens* Schkuhr. Journal of Bahri Dagdas Crop Research, 6(2), 18-22.
- Acar, Z., Tan, M., Ayan, İ., Aşçı, Ö. Ö., Mut, H., Başaran, U., Gülümser, E., Can, M. ve Kaymak, G. 2020. Türkiye'de yem bitkileri tarımının durumu ve geliştirme olanakları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 9. Teknik Kongre, 13-12 Ocak 2020, Ankara. s. 529-554.
- Anonim. (2023). T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü.
- Bertero, H. D. & Ruiz, R. A. (2008). Determination of seed number in sea level quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) cultivars. European Journal of Agronomy, 28(2008), 186-194.
- Berti, D. M., Serri, G. H., Wilckens, E.R. & Alarcon, M. (1998). Study on yield of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) grown at different inter- and intra row spacings. Agro Ciencia, 14(1), 63-71.

- Bozoğlu, H., Pekşen, E. ve Gülümser, A. (2004). Sıra aralığı ve potasyum humat uygulamasının bezelyenin verim ve bazı özelliklerine etkisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 10(1), 53-58.
- El Naim, A. M., Hagelsheep, A. M., Abdelmuhsin, M. S. & Abdalla, A. E. (2010). Effect of intra-row spacing on growth and yield of three cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp.) varieties under rainfed. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, 6(5), 623-629.
- Farsak, H. ve Kaynak, M. A. (2010). Kanola (*Brassica napus* ssp. *oleifera* L.) çeşitlerinde sıra arası uzaklığının verim ve verim unsurları üzerine etkisi. Adnan Menderes üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 7(1), 79-86.
- Gençtan, T. (2012). Tarımsal ekoloji. Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Genel Yayınları.
- Geren, H., Kavut, Y. T. ve Altınbaş, M. (2015). Bornova ekolojik koşullarında farklı sıra arası uzaklıkların kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'da tane verimi ve bazı verim özellikleri üzerine etkisi. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 52(1), 69-78.
- Huebner, G. (2002). Forage & Grass Seed Production Guide 2002. Manitoba Agriculture.
- Jman Redzic, S. (2006). Wild edible plants and their traditional use in the human nutrition in Bosnia-Herzegovina. Ecology of Food and Nutrition, 45, 189-232.
- JMP. (2003). JMP 5.0.1, A Business Unit of SAS, Cary, NC.
- Kadereit, G., Mavrodiev, E. V., Zacharias, E. H. & Sukhorukov, A. P. (2010). Molecular phylogeny of *Atripliceae* (Chenopodioideae, Chenopodiaceae): Implications for systematics, biogeography, flower and fruit evolution, and the origin of C4 photosynthesis. American Journal of Botany, 97, 1664-1687.
- Kadioğlu, S., Mustafa, T. A. N., Kadioğlu, B. & Sezer, K. K. (2022). Determination of the usability of some ethnobotanically used wild plant species as forage crops. Muş Alparslan University Journal of Agriculture and Nature, 2, 30-37.
- Katar, D. ve Katar, N. (2017). Farklı sıra aralıklarında uygulanan ekim normlarının ketenciğin (*Camelina sativa* (L.) Crantz) verim ve verim unsurlarına etkisi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 34(1), 76-85.
- Kavut, Y. T. (2016). Kimi yonca (*Medicago sativa* L.) çeşitlerinde sıra arası mesafelerinin tohum verimi ve bazı verim özelliklerine etkisi üzerine bir araştırma. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9(2), 40-45.
- Kavut, Y. T. ve Çelen, A. S. (2017). Kimi yembezelyesi çeşitlerinde (*Pisum arvense* L.) sıra arası mesafelerinin tohum verimi ile bazı verim özelliklerine etkisi üzerinde bir araştırma. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 54(1), 79-83.
- Keskin, B. ve Temel, S. (2022). Kuru şartlarda yetiştirilen selvi sirken (*Atriplex nitens*)'in ot verimi ve bazı verim öğeleri üzerine farklı ekim ve hasat dönemlerinin etkileri. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 9(2), 340-349.
- Keskin, B., Temel, S. ve Akbay Tohumcu, S. (2023). Kıraç şartlarda yetiştirilen selvi sirken'in tohum verimi ve bazı verim unsurları üzerine farklı ekim zamanlarının etkileri. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 13(2), 1394-1404.
- Keskin, B., Temel, S., Çakmakçı, S. ve Tosun, R. (2021). Bazı horoz ibiği (*Amaranthus spp.*) çeşitlerinin kurak ve sulu şartlardaki tohum verimleri ve verim unsurları üzerine araştırma. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 52(1), 11-19.

- Kökten, K., Bakoğlu, A. ve Kavurmacı, Z. (2011). Elazığ koşullarında mürdümük (*Lathyrus sativus* L.)'te farklı sıra arasının tohum verimi ve verim öğeleri üzerine etkisi. Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1(1), 37-42.
- Liu, F. & Stutzel, H. (2004). Biomass partitioning, specific leaf area and water use efficiency of vegetable amaranth (*Amaranthus spp.*) in response to drought stress. Scientia Horticulturae, 102(1), 15-27.
- Martiniello, P. & Ciola, A. (1994). The Effect of agronomic factors on seed and forage production in perennial legumes sainfoin (*Onobrychis viciifolia* Scop.) and french honeysuckle (*Hedysarum coronarium* L.). Grass and Forage, Jun 49(2), 121129.
- Okçu, M. (2020). Türkiye ve Doğu Anadolu Bölgesi çayır-mer'a alanları, hayvan varlığı ve yem bitkileri tarımının mevcut durumu. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51(3), 321-330.
- Önkür, H. ve Keskin, B. (2019). Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.)'nin tohum verimi ve bazı bitkisel özellikleri üzerine sıra üzeri ve sıra arası mesafelerinin etkileri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 22(Ek Sayı 1), 51-59.
- Richards, L. A. (1954). Origin and nature of saline and alkali soil, In: Diagnosis and improvement of saline and alkali soil. Agricultural Handbook No: 60, USDA, Washington, D.C., USA, 1-6.
- Rinchen, T., Singh, N., Maurya, S. B., Soni, V., Phour, M. & Kumar, B. (2017). Morphological characterization of indigenous vegetable (*Atriplex hortensis* L.) from trans-Himalayan region of Ladakh (Jammu and Kashmir), India. Australian Journal of Crop Science, 11, 258-263.
- Saraçoğlu, M., Sürücü, A., Koşar, İ., Taş, M. A., Aydoğdu, M. ve Kara, H. (2014). Şanlıurfa İli Halfeti İlçesi topraklarının bazı özellikleri ve bitki besin elementi kapsamalarının belirlenmesi. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi, 2(2), 38-45.
- Soysal, S., Uçar, Ö. ve Erman, M. (2020). Siirt İli ekolojik koşullarında farklı sıra arası ve sıra üzeri mesafelerin bakla (*Vicia faba* L.)'nin verim ve bazı verim özelliklerine etkileri. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (20), 740-745.
- Spehar, C. R. & da Silva Rocha, J. E. (2009). Effect of sowing density on plant growth and development of quinoa, genotype 4.5, in the Brazilian savannah highlands. Bioscience Journal, 25(4):53-58.
- Şaman, O. ve Öztürk, Ö. (2012). İkinci ürün susamda farklı bitki sıklıklarının verim ve verim unsurları üzerine etkileri. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 5(1), 118-123.
- Taiz, L. ve Zeiger, E. (2008). Bitki Fizyolojisi. (Çev. Türkan, İ). Palme Yayıncılık.
- Tan, M. (2018). Baklagil ve Buğdaygil Yem Bitkileri. Erzurum Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları, No: 256, 356 s, Erzurum.
- Tan, M. & Yolcu, H. (2021). Current status of forage crops cultivation and strategies for the future in Turkey: A Review. Journal of Agricultural Sciences (Tarım Bilimleri Dergisi), 27(2), 114-121.
- Temel, I., Keskin, B. & Temel, S. (2022a). The Effects of different sowing and harvesting times on hay quality of Mountain spinach (*Atriplex nitens*) grown in arid conditions. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(3), 1831-1842.
- Temel, S. & Keskin, B. (2022a). Alternatif yem kaynağı olarak selvi sirken bitkisinde farklı ekim ve hasat dönemlerinin ot verim ve bazı verim bileşenlerine etkisi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 8(1), 92-107.
- Temel, S., ve Keskin, B. (2022b). Farklı ekim zamanlarının selvi sirken bitkisinin tohum verimi ve bazı verim unsurları üzerine etkisi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 10(2), 405-417.

- Temel, S., Keskin, B., Akbay Tohumcu, S., Tan, M. ve Yılmaz, İ. H. (2017). Iğdır İli çayır mera bitkileri kılavuzu. Öncü Basım Yayım Tanıtım Limited Şirketi.
- Temel, S., Keskin, B., Çakmakçı, S. ve Tosun, R. (2020). Sulu ve kuru koşullarda farklı amarant türlerine ait çeşitlerin ot verim performanslarının belirlenmesi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 6(3), 615-624.
- Temel, S., Keskin, B. & Güner, Z., (2022b). Change in forage quality of whole plant, leaf and stem according to sowing and harvesting periods in *Atriplex nitens* Schkuhr grown without fertilizer. Turk Journal of Field Crops, 27(2), 208-216.
- Temel, S. ve Şahin, K. (2011). Iğdır ilinde yem bitkilerinin mevcut durumu, sorunları ve çözüm önerileri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 21(1), 64-72.
- Temel, S. ve Şahin, C. (2022). *Atriplex nitens* Schkuhr'in ot verim ve kalite özelliklerine farklı azot ve fosforlu gübre dozlarının etkisi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 8(3), 491-501.
- Temel, S. ve Tan, M. (2012). Alternatif Yem Bitkileri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 246.
- Temel, S. ve Tufur Öztürk, A. (2020). Kinoa da yüksek tohum üretimi için uygun ekim zamanı ve çeşitlerin belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(4), 3095-3108.
- Türk, M. ve Çelik, N. (2005). Farklı sıra araları ve tohum miktarlarının korunga (*Onobrychis sativa* L.)'nın tohum verimi üzerine etkileri. ANADOLU Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi, 15(2), 43-57.
- Ülgen, N. ve Yurtsever, N. (1995). Türkiye gübre ve gübreleme rehberi. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Teknik Yayın No: 28, Ankara.
- Wright, K. H., Pike, O. A., Fairbanks, D. J. & Huber, C.S. (2002). Composition of *Atriplex hortensis*, sweet and bitter *Chenopodium quinoa* seeds. Journal of Food Science, 67, 1383-1385.
- Yavuz, T., Kır, H. & Gül, V. (2020). Türkiye'de kaba yem üretim potansiyelinin değerlendirilmesi: Kırşehir ili örneği. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, 7(3), 345-352.
- Yılmaz, M. (2021). Farklı sıra aralıklarında ve dozlarda gübrelemenin çok yıllık çim (*Lolium perenne* L.) bitkisinin tohum verimi ve bazı agronomik özelliklerine etkileri. Journal of Agricultural Biotechnology, 2(1), 14-23.

To Cite: Özcan, E., Arslan, Y. & İşler, B. (2024). Determination of The Effect of Poultry Ash Application on Agro Morphological and Quality Properties of Potato (*Solanum tuberosum* L.). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 470-482.

Determination of the Effect of Poultry Ash Application on Agro Morphological and Quality Properties of Potato (*Solanum tuberosum* L.)

Emre ÖZCAN¹, Yusuf ARSLAN^{2*} Berfin İŞLER¹

Highlights:

- Potato yield increased
- Increased marketable tuber rate
- Small tuber rate decreased

Keywords:

- Average tuber weight
- Big tuber rate
- Tuber yield
- Marketable tuber ratio

ABSTRACT:

This study was carried out in Bolu conditions in 2021 to see the effect of poultry ash, which has the potential to be a nutrient in terms of being rich in minerals and is also a soil conditioner, on the yield and quality characteristics of potato (*Solanum tuberosum* L.). In the study, the conventional production method of 8 kg/da P + 20 kg/da N application was tried with six different ash amounts (0, 500, 1000, 1500, 2000 kg/da poultry ash + 20 kg/da N). According to the values obtained from the study, the highest plant height (cm), the number of main stems (pieces), the specific gravity (g) 1500 kg/da ash application, the number of tubers per plant (pieces) from farmer conditions; average tuber weight (g), french fries oil rate (%), protein rate (%), big tuber rate (%) 2000 kg/da; chips oil rate (%), small tuber rate (%), dry matter rate (%) in the control plot where there was no application; Tuber yield per decare (kg/da), medium tuber ratio (%), marketable tuber ratio (%), were obtained from 1000 kg/da poultry ash application.

¹Emre ÖZCAN ([Orcid ID: 0000-0001-9701-8933](https://orcid.org/0000-0001-9701-8933)), Berfin İŞLER ([Orcid ID: 0000-0002-4656-8879](https://orcid.org/0000-0002-4656-8879))Bolu Abant İzzet Baysal University, Institute of Science and Technology, Bolu, Türkiye

²Yusuf ARSLAN ([Orcid ID: 0000-0001-8496-6037](https://orcid.org/0000-0001-8496-6037)), Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Bolu, Türkiye

*Corresponding Author: Yusuf Arslan, e-mail: Yusuf.arslan@ibu.edu.tr

This study was produced from Emre ÖZCAN's Master's thesis.

INTRODUCTION

Potato (*Solanum tuberosum* L.) is an annual plant from *Solanaceae* family, native to South America. Potato is seen as a very important product in the nutrition of the developing countries of the world due to its high nutritional value. For this reason, increasing the productivity and profitability of strategic products such as potatoes in our country seems necessary for the establishment of nutritional health. (Felenji & Ahmadzadeh, 2011; Yaşar & Kendal, 2022; Yaşar, 2023).

The livestock sector, which has grown in parallel with the increasing demands of human beings, brings along the waste problem. Especially in the industrial sense, the waste and residues arising from the animal production sector have started to have an important place in environmental problems (Koç, 2002; Eleroğlu & Yıldırım, 2011; Özdemir et al., 2013; Çolakoğlu, 2018).

According to the figures of 2020, the world poultry stock is 35 billion units. 94.4% of this amount is chicken, 3.3% is duck, 1.3% is turkey and 1% is goose and guinea fowl. Of the total poultry meat production of 133 million tons in 2020, 89.6% chicken meat, 4.5% turkey meat, 3.7% duck meat and 2.1% goose and guinea fowl. In 2021, the number of poultry in Türkiye was 398 million and the number of meat chickens was 270 million. It is reported that 12.7% of the number of poultry belongs to Bolu (Anonymous, 2022). Only broiler chickens and turkeys are produced in Bolu. The rearing period of broiler chickens is 42 days, and during the rearing period, they produce approximately 4.5 kilograms of manure and 0.5 kg of litter, producing a total of 5 kg of waste.

Wastes from Turkey's poultry production are mostly used as farm manure in agricultural lands. However, these wastes cause environmental problems (Karaca & Başçetin, 2009; Yetilmezsoy, 2010). According to 2021 figures, the annual amount of poultry manure and litter should be approximately 2 000 000 tons. In Bolu, this amount is approximately 235 thousand tons. After these wastes are purified from environmental threats such as various bacteria, viruses and drug residues, they should be evaluated as a source of organic matter for agricultural lands (Kütük, 2013). However, it is a very difficult and costly method to dispose of drug residues. For this reason, producers set up thermal power plants to burn wastes and generate electrical energy from the heat energy (Eleoğlu & Yıldırım, 2002; Eleroğlu et al., 2013). Although the incineration of waste seems to eliminate an agriculturally valuable product, it is reported that the marek virus (*Vaccinum morbi*) stays alive for 7 days, the Gumbaro viruse (Infectious Bursal Disease Virus-IBDV) stays alive for 122 days, and contains different types of bacteria that threaten the environment and human health (Cabaleiro et al., 2008).

It has been reported that as a result of the incineration of poultry waste, ash up to 10-30% of the dry matter amount is formed (C.A.M.M.G., 1979). With the burning of approximately 2 000 000 tons of litter throughout our country, assuming the average ash rate of at least 10%, it is seen that approximately 200 thousand tons of ash will be generated annually. It is reported that poultry ash contains 25 kg/ton phosphorus, 16 kg/ton potassium and many mineral substances (Dede & Akbulut, 2017; Özer, 2017). Both elements are the most important macro nutrient elements that affect yield and quality in potato plant. Since our country is not self-sufficient in terms of phosphorus resources, it imported \$83 236 051 of phosphate in 2019 for the production of phosphorus fertilizer (MTA, 2015).

No research has been found on the evaluation of poultry waste ash containing phosphorus and potassium in significant proportions as fertilizer. Studies in this field are mostly studies on wood ash. This study shows the feature of being an original study in this respect.

MATERIAL AND METHOD

The trial was established in Bolu Province, Merkez District, Yenicepinar Village (Beylik Locality). Agria potato variety used as a research material. The experiment was set up in a randomized block split plot design with three replications. Sowing as done by machine on April 1-15, 2021. The plots were 6 m long and consisted of 4 rows (70 cm between rows). The row spacing was left as 30 cm. A gap of 1 m was left between the plot and 2 m between the blocks. Ash application was applied one week before planting (0, 500, 1000, 1500 and 2000 kg/da), nitrogen application (20 kg/da N) was applied half before planting and the other half was applied before throat filling (ammonium sulfate). As a conventional farmer application, 15.15.15 fertilizer was applied to the basic fertilization plots before planting, at a rate of 2 kg /da P₂O₅ against a ton of potato production. Irrigation was done by sprinkler irrigation method. Chemical control was made for *Alternaria solani* and mildew diseases. During the harvest, the side rows and the ends of the rows were excluded from the evaluation as an edge effect.

In the experiment, 15:15:15 pure 8 kg/da P + 20 kg/da N fertilizer was used as fertilizer. Poultry ash was used as a soil conditioner and a source of macro and micro nutrients. The ash was passed through a 2 mm wire sieve before it was used, and the part that passed to the bottom was used in the study. The poultry ash compositions (%) used in the study are given in Table 1.

Table 1. Content of Poultry Ash

Element	Oxide	%
Mg	MgO	1.47
P	P ₂ O ₅	1.53
K	K ₂ O	2.90
Ca	CaO	66.30
Mn	MnO	0.04
Fe	Fe ₂ O ₃	0.279
Cu	CuO	0.01
Zn	ZnO	0.105
Na	Na ₂ O	3.77

Climatic Characteristics of the Trial Area

The climatic characteristics of the experimental site are given in Table 2.

Table 2. Climatic Values of the Experimental Site

Months	Max. Temp. (°C)		Min. Temp. (°C)		Average Temp.(°C)		Average humidity (%)		Rain (mm)	
	2021	Long Years average	2021	Long Years average	2021	Long Years average	2021	Long Years average	2021	Long Years average
April	25.7	13.5	-3.4	2.3	9.1	8.0	74.2	80	80	108
May	30.7	17.8	-0.2	6.9	14.8	12.6	65.5	80	61	114
June	30	20.9	4.3	10.8	15.8	16.1	77.7	80	112	99
July	36	23.8	9.9	12.9	20.6	18.5	67.7	70	31	56
August	36.9	24.6	9.5	13.7	20.6	19.0	66.7	70	22	57
September	28	21.3	4.2	10.3	14.6	15.5	78	70	54	72

When the climatic data of the region where the research is conducted are examined, it is seen that the amount of precipitation falling in the vegetation period was 359 mm in the trial year, the long-term average was 506 mm in the same period, and the average relative humidity was lower than the long-term average (Table 2).

Soil properties of the trial area

The results of the analysis of the soil samples taken from 0-20 cm depth from different parts of the field where the experiment was established are given in Table 3.

Determination of the Effect of Poultry Ash Application on Agro Morphological and Quality Properties of Potato (*Solanum tuberosum* L.)

Table 3. Some Physical and Chemical Properties of Experimental Area Soils

Analysis name	Result	Degree	Analysis Method/Reference
Saturation	72.60	Clayey	TS 8333 (+%10) (Air Dry)
pH	7.58	Slightly Alkaline	Yurdakul 2018
Total Salt	0.03	Without salt	TS 8334 (In mud)
Lime	12.65	Medium Lime	TS EN ISO 10693 (Modifiye)
Organic Matter	2.47	Medium	Olsen (Concentration)
Phosphorus	0.08	Very Little (kg/da)	OLSEN (Concentration)
Potassium	69.51	High (kg/da)	TS8341 (Konsantrasyon)

The structure of the soil where the experiment is established is clayey, has a slightly alkaline pH, very low salt content, medium lime content, medium organic matter ratio, low useful phosphorus ratio and high potassium (Table 3).

Examined trials

In the study, the applications were determined according to the plant height (cm), the number of main stems (number), the number of tubers per plant (number), the tuber yield per plant (g / plant), the average tuber weight (g), the tuber yield per decare (kg/da), Large tuber ratio, medium tuber ratio (%), small tuber ratio (%), marketable tuber ratio (%), tuber specific gravity (g/cm³) (İncekara, 1973), dry matter ratio (%), chips and French fries oil The effects on shrinkage rates (Lulai & Orr, 1979), French fries yield (kg/da), tuber protein ratio (%) (Bremner, 1965) were investigated.

Statistical analyses: Analysis of variance (ANOVA) was performed with JMP Pro11 (SAS Institute Inc., Cary, NC). The mean values of the properties were compared using the Duncan multiple range test (P<0.05).

RESULTS AND DISCUSSION

The variance analysis results and the mean values and the resulting groups of the effects of the treatments on the agro-morphological traits of potato are given in Table 4-5.

Table 4. The Variance Analysis Results of the Effects of the Treatments on the Agro-Morphological Traits of Potato

Sources of variation	S.D.	Plant Height (cm)		Number of main stems (pcs)		Number of tubers per plant (pcs)	
		Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F
Replication	2	2.567	0.329	0.121	0.39	0.374	0.568
Doses	5	14.744	0.004**	0.435	0.040*	3.682	0.009**
Error	10	2.063	0	0.12	0	0.623	0
General	17						
VK (%)		2.542		10.052		7.88	
Sources of variation	S.D.	Average tuber weight (g)		French fries fat content (%)		Fat content of chips (%)	
		Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F
Replication	2	17.146	0.369	47.245	0.652	0.004	0.027
Doses	5	783.83	0.001**	36462.752	0.001**	0.0002	0.09
Error	10	15.519	0	0.00009	0	0.0008	0
General	17						
VK (%)		4.1191		2.05		1.80	
Sources of variation	S.D.	Yield per decare (kg/da)		Specific gravity (gr/cm3)		Big tuber ratio (%)	
		Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F
Replication	2	616.76	0.485	0.001	0.591	1.8445	0.474
Doses	5	69354.736	0.001**	0.0008	0.775	49.2038	0.001**
Error	10	732.23	0	0.0002	0	2.2913	0
General	17						
VK (%)		2		3.53		6.3	

Determination of the Effect of Poultry Ash Application on Agro Morphological and Quality Properties of Potato (*Solanum tuberosum* L.)

Continued from Table 4. The Variance Analysis Results of the Effects of the Treatments on the Agro-Morphological Traits of Potato

Sources of variation	S.D.	Medium tuber rate (%)		Small tuber rate (%)		Marketable tuber rate (%)	
		Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F
Replication	2	9.376	0.242	10.585	0.112	7.085	0.279
Doses	5	15.702	0.082	26.317	0.005**	24.902	0.014*
Error	10	5.716	0	3.854	0	4.8743	0
General	17						
VK (%)		3.5		27.9		2.4	
Sources of variation	S.D.	Dry matter ratio (%)		Protein ratio (%)			
		Mean of squares	Probe>F	Mean of squares	Probe>F		
Replication	2	0.0001	0.2873	0.0245	0.319		
Doses	5	0.00014	0.2781	0.559	0.001**		
Error	10	0.0001	0	0.0192	0		
General	17						
VK (%)		5.3		7.9			

*, **, ns : significant at 5%, 1% level and not significant, respectively

Table 5. The Mean Values and the Resulting Groups of the Effects of the Treatments on the Agro-Morphological Traits of Potato

Applications	Plant height (cm)	Number of main stems (pcs)	Number of tubers per plant (piece)	Average tuber weight (g)
0	52.3B	2.8 B	8.3C	73.4C
15.15.15	57.3A	3.4AB	11.4A	96.9B
500	56.1A	3.3AB	10.7A	83.1C
1000	57.5A	3.5A	9.2BC	97.9B
1500	58.6 A	3.9A	10.4AB	102.2B
2000	57.2A	3.8A	10.1AB	120.2A
Applications	Specific density (gr/cm3)	Coarse tuber ratio (%)	Medium tuber ratio (%)	Smaller tuber ratio (%)
0	1.1	17.6D	69.7	12.7A
15.15.15	1.1	22.7C	69.4	7.6B
500	1.1	22.9C	69.9	6.2B
1000	1.1	24.7BC	70.9	4.4B
1500	1.1	26.5B	67.2	6.0B
2000	1.1	29.6A	64.7	5.4B
Applications	French fries fat ratio (%)	Chips fat ratio (%)	Yield per decare (kg/da)	Marketable tuber rate (%)
0	17D	44	1158.5E	87.3B
15.15.15	17CD	44	1370.2D	92.1A
500	18BCD	45	1336.2D	92.8A
1000	21A	43	1586.1A	95.6A
1500	19BC	42	1531.1B	93.7A
2000	19AB	44	1423.8C	94.3A
Applications	Dry matter ratio (%)	Protein ratio (%)		
0	20	1.6B		
15.15.15	19	1.5B		
500	20	1.5B		
1000	19	1.6B		
1500	19	1.6B		
2000	20	2.6A		

When the results in Table 4 were examined, the effect of the applications on plant height, number of tubers per plant, average tuber weight, yield per decare, big tuber ratio, small tuber ratio and protein ratio was statistically significant at the level of 1%; the effect of the applications on the number of main stalks and tuber ratio was statistically significant at the level of 5%; It is seen that the effect of the applications on finger potato fat ratio, chips fat ratio, specific gravity, medium tuber ratio and dry matter ratio was not statistically significant.

Plant height

The average values and the resulting groups are examined, it is seen that two different groups emerged in plant height values with the effect of applications, the highest value was obtained from the applications and the lowest value was obtained from the zero application (Table 4).

In the study, the highest plant height was obtained from poultry ash at applications of 15:15:15, 500 kg/da, 1500 kg/da and 2000 kg/da which is similar to the results obtained from the studies of other researchers. Akal (2016) found the highest plant height with the combined use of organic + inorganic fertilizers (56.35 cm), Asghari et al. (2015a) that the highest plant height (59.55cm) was obtained with organic + inorganic fertilizer application, Tamer et al. (2016) on sunflower plant with organic soil conditioners, all organic material applications have a significant effect on plant height, Tunçtürk et al. (2004) determined that increasing nitrogen doses increased vegetative growth and therefore increased plant height in potatoes, Aytekin et al. (2014) reported that the application of animal manure on the Agria potato variety had a positive effect on plant height. In general, it is seen that soil conditioners can be effective on plant height in potatoes.

Number of main stems

Where the average values and the resulting groups are examined, it is seen that three different groups were formed in the number of main stems with the effect of the applications, the highest value was obtained from 1000, 1500 and 2000 kg/da ash applications, and the lowest value was obtained from the zero application (Table 4).

According to the values obtained from the study, applications of 1000 kg/da, 1500 kg/da and 2000 kg/da poultry ash dose had the highest effect on the number of main stems. The result obtained was lower than the 5.49 number obtained by Akal (2016), while Yılmaz et al. (1996) obtained 2.1-5.2 main stem number/plant value remained within the limits. This situation can be explained by variety and environmental differences. Arıoğlu (2002) reported that the number of main stems is a characteristic of the variety, and the physiological age of the seed tubers and the number of buds per tuber due to their size affect the number of main stems. Tunçtürk et al. (2004) as a result of the 2-year study on nitrogen fertilization in potato plant, increasing nitrogen doses caused an increase in the number of main stems, Aytekin et al. (2014) reported that the use of animal manure and chemical fertilizers together had a significant effect on the number of stalks per hearth. Çalışkan (1997) and Knowles et al. (2003) reported that this feature is a characteristic of the variety, and that the physiological age of the seed tubers, the size of the tubers and the number of buds of the tubers affect the number of main stems. The values obtained from the study showed similar stalk counts and similar responses according to the fertilizers used when compared to studies by other researchers.

Tubers per plant

When the average values and groups are examined, it is seen that four different groups were formed in the number of tubers per plant with the effect of the applications, the highest value was obtained from 15.15.15 and 500 kg/da fertilizer applications, the lowest value was obtained from zero application (Table 4).

Akal (2016) found the highest number of tubers (8.26 pieces) in inorganic fertilizer application, Demir (2017) stated in his study that increasing iron doses and the number of tubers per hearth were inversely proportional, and the number of tubers per hearth he obtained was 5.5- There are 7.7 units, Ferdoushi et al. (2010) found that the highest number of tubers per plant was obtained from the application of mineral fertilizers (7.11 units), followed by the use of organic and inorganic fertilizers

together (6.66 units) and then organic fertilizers (6.29). Tunçtürk et al. (2004) found that increasing nitrogen doses did not have a significant effect on the number of tubers per hearth in a 2-year study on nitrogen fertilization in potato plant, Aytekin et al. (2014) reported that the application of animal manure and chemical fertilizers in the Agria potato variety significantly affected the number of tubers per plant, but the interaction of fertilizers was insignificant. Although the values obtained from the study are higher than the values obtained from other researchers' studies on similar subjects, it is seen that mineral fertilization is effective in the number of tubers per plant, and similar results can be obtained with organic and inorganic fertilization.

Average tuber weight

When the average values and the resulting groups are examined, it is seen that three different groups were formed in the average tuber weight with the effect of the applications, the highest value was obtained from the application of ash at 2000 kg/da and the lowest value was obtained from the application of zero and 500 kg/da of ash (Table 4).

Akal (2016), in his study on a similar subject, stated that he obtained the highest tuber weight (69.88g) from organic + inorganic fertilizer application, Asghari et al. (2015a) found that the highest average tuber weight was obtained from organic + inorganic fertilizer application (97.94g), but nitrogen fertilizer and doses did not have a statistical effect on average tuber weight, Yılmaz et al. (1996) found an inverse relationship between the average tuber weight and the number of tuber per plant, Tunçtürk et al. (2004) in the nitrogen fertilization study applied to the potato plant, they determined that there was an increase in tuber values until the application of nitrogen dose of 15 kg/da, and a decrease in tuber value in the application of 15 kg/da nitrogen. Aytekin et al. (2014) reported that the tuber weight increased due to the increased doses of animal manure in the parcels where chemical fertilizer was applied in the Agria potato variety, and that they obtained the highest tuber weight from the use of chemical fertilizer with 30 t/ha of animal manure, and Çalışkan (1997) found that They reported that the excess amount of tuber increased the competition among the tubers and caused a decrease in the average tuber weight. Jamaati et al. (2010) and Asghari et al. (2015b) reported that nitrogen fertilization had a significant effect on the average tuber weight, but high-dose nitrogen fertilizer application caused a weight reduction in the weight and size of the tubers. The findings obtained from the study are similar to the findings of other researchers working on a similar subject. It is seen that tuber weight is significantly affected by fertilizer applications.

Fries and chips fat rate

When the average values and the resulting groups are examined, it is seen that three different groups were formed in the finger potato oil ratio with the effect of the applications, the highest value (20.92%) was obtained from the application of 1000 kg/da ash, and the lowest value (16.46%) was obtained from the application of zero. is seen (Table 4).

When the average values and groups are examined, although there is no statistical difference with the effect of the applications, the highest value (45%) in the chips oil ratio is determined by the application of ash at 500 kg/da and the lowest value (42%) by the application of ash at 1500 kg/da appears to have been achieved (Table 4).

There were not enough studies on the oil extraction rate in French fries, and Karadoğan (1994) reported that in his study with different potato varieties, he found the oil extraction rate between 9.97-16% and the highest (16%) in Agria variety. In the study conducted by Kara & Kara (2016) with 17 different potato cultivars grown in Erzurum ecological conditions, the oil extraction rates varied

between 24.4% and 30.8%, Karadoğan (1994) found the highest oil extraction rate in Granula cultivar (36.99) and in the study conducted with different potato cultivars. were detected in Isola (36.10) and Agria (33.73) cultivars, respectively, Karadogan et al. (2013) in their study on animal and chemical fertilizers reported that the effect of animal fertilizers and phosphorus fertilizer on the oil absorption rate of chips was not statistically significant, and the oil extraction ratio increased from 34.4% to 38.5% with the increase of nitrogen fertilizer. In addition, Burton (1966) found that the oil absorption rate of the chips affects the chips yield and dry matter content of the potato, the oil absorption rate decreases with the increase in the chips yield, Smith (1968) in his study, the oil absorption rate of the potato, the type of oil used, the dry matter rate of the potato, They reported that factors such as frying temperature, time and thickness of the chips slice can also affect it.

Tuber yield per decare

When the average values and groups are examined, five different groups were formed in yield per decare with the effect of the applications (Table 4).

In the studies conducted by other researchers on a similar subject, Akal (2016) obtained the highest yield value from organic + inorganic fertilizer application with 2149.7 kg/da in his study, Demir (2017) obtained the highest yield value from iron application with 3229 kg/da, Amara et al. (2013), they obtained 6850.8 kg/da from sheep manure application, Güler et al. (2011) stated that in 6 different fertilizer studies (farm manure, paddy husk, farm manure + paddy husk, biofarm, inorganic fertilizer, NPK) NPK application provides higher yield (2252.52 kg/da) compared to other organic fertilizers, Yeng et al. (2012) obtained from the application of NPK + chicken manure at 2200 kg/da, Tunçtürk et al. (2004) reported that in nitrogen fertilizer application in potatoes, the yield increased significantly with increasing the nitrogen dose, but the increase after a certain dose was insignificant, Aytekin et al. (2014), in their study on Agria potato variety, found that animal manure had a positive effect on tuber yield and at the same time increased the effectiveness of chemical fertilizer application and the highest tuber yield (4464.8 kg/da) was higher than the application of animal manure with chemical fertilizer (30 t/ha). that they detected, Çalışkan et al. (2004) reported that the application of animal manure had a positive effect on tuber yield, and in addition, tuber yield increased with the use of animal manure together with chemical fertilizers. When the data obtained from the studies are compared, as in the results found by other researchers, the yields per decare showed a certain increase compared to the fertilizer doses in this study.

Specific density

When the average values and the groups are examined, although there was no statistical difference in the specific density with the effect of the applications, the highest value was between 1.1386 g/cm³ and 1500 kg/da poultry ash application, and the lowest value was between 1.0910 and 15:15:15 appears to be obtained from the application (Table 4).

If we look at the studies of other researchers on the subject, Güler et al. (2011) reported in their study that organic and inorganic fertilizers had no effect on specific density. Kara & Kara (2016) reported that they determined the specific density of potatoes in the range of 1.070-1.216 in their study to compare the characteristics of 17 different potato varieties. When the results obtained from the study are compared with the studies conducted by other researchers, it is seen that the values obtained are similar to the values obtained by other researchers and that the applications do not have a significant effect on the specific density (g/cm³).

Bigger tuber size ratio

When the average values and the resulting groups are examined, it is seen that four different groups were formed with the effect of the applications, the highest value (29.60%) was obtained from the 2000 kg/da ash application, and the lowest value (17.59%) from the zero application (Table 4).

If we look at the studies of other researchers on the same subject, Kavalcı (2019) found in his study on tuber sizes that with the increase of potassium fertilizer doses, the rate of big tuber decreased, while the ratio of large tuber was 28.6% in the control dose, 25.21% in the 15 kg/da dose and 20.88% in the 30 kg/da dose. Karam et al. (2009) reported that increasing potassium dose increased the rate of big tuber. If we look at the data obtained from the study, it is seen that the increased poultry ash increases the lump rate, and the highest lump rate is obtained from the application of poultry ash at 2000 kg/da. In the studies conducted by other researchers, the tuber ratio was positively or negatively affected by increasing fertilizer doses. This can be explained both by the variety and ecology difference, and by the fact that poultry ash is a soil conditioner rather than a fertilizer application.

Medium tuber size ratio

When the average values and the groups are examined, although there was no statistical difference in the middle tuber ratio with the effect of the applications, the highest value (70.94%) was determined by 1000 kg/da ash application, and the lowest (64.69%) was 2000 kg/da. It is seen that it is obtained from the application of ash.

If we look at the studies of other researchers on the same subject, Kavalcı (2019) found that the highest medium tuber ratio was obtained from the Hermes variety at a dose of 30 kg/da potassium fertilizer, 48.91%, Karam et al. (2009) reported that the middle tuber ratio increased with increasing potassium applications. Obtaining different results on the subject can be explained by the differences in variety, environment and applications.

Smaller tuber size ratio

When where the average values and the resulting groups are examined, it is seen that two different groups were formed in the small tuber ratio with the effect of the applications, the highest value (12.69%) was obtained from the zero application, and the lowest value (4.37) was obtained from the 1000 kg/da ash application (Table 4).

If we look at the studies of other researchers on the same subject, Kavalcı (2019) found that the small tuber ratio increased with the increase in the dose of potassium fertilizer and the highest small tuber ratio (41.10%) was found with 30 kg potassium application, and the lowest small tuber ratio (37.75%) in the control application, Karam et al. (2009) reported that increasing potassium applications decreased the small tuber ratio. Obtaining different results from the studies can be explained by the variety, environment and application differences.

Marketable tuber rate

When where the average values and the resulting groups are examined, it is seen that two different groups were formed in the marketable tuber ratio with the effect of the applications, the highest value was obtained from the 500 kg/da, 1000 kg/da, 1500 kg/da and 2000 kg/da ash applications, and the lowest from the zero application (Table 4).

If we look at the studies of other researchers on the same subject, Akal (2016) reported that the highest lump rate (72.9%) was obtained from 1 ton farm manure + 7.5 kg N/da application. In addition, Akal (2016), in his study on marketable tuber ratio, found the highest rate from organic + inorganic fertilizer application (1899.30 kg/da), and that it was followed by mineral fertilization

(1749.82 kg/da) and organic fertilization (1592.33 kg/da). Kavalcı (2019), in his study conducted with 3 different potato varieties, showed that the effect of potassium application on marketable tuber yield was statistically insignificant, with the lowest value of 1866.62 kg/da from the control application, L. Clair variety, and the highest value of 4212.53 kg. He reported that he obtained from the Hermes variety in the application of potassium at 30 kg/da with /da. Davenport et al. (1999) and Haile et al. (2013) found that increasing doses of potassium fertilizer application in potato plant increased the rate of marketable tuber, Kumar et al. (2017) reported that increasing doses in potash fertilizer application reduced the rate of marketable tubers. According to the data obtained from the study, the dose application of poultry ash increased the marketable tuber yield to a certain extent, but it decreased after the dose of 1000 kg/da and the lowest rate was obtained from the application without fertilizer. Different results from similar studies can be explained by the differences between cultivar, environment and applications.

Dry matter ratio

When the average values and the groups are examined, although there is no statistical difference in the dry matter ratio with the effect of the applications, the highest dry matter ratio (20%) is from the control and 500 kg/ha and 2000 kg/ha applications, the lowest value is from 15:15:15, 1000 kg / da and 1500 kg / da applications (Table 4).

If we look at the studies of other researchers on the same subject, Akal (2016) reported that the highest dry matter ratio (24.74%) was obtained from the application of organic + inorganic fertilizers, Kavurmacı (2008) reported that the application of nitrogen fertilizer at different doses did not have a significant effect on the dry matter ratio. Kara (2003) found the dry matter ratio for Agria variety as 23.97%, Aytekin et al. (2014) reported that only the doses of animal manure had a significant effect on the dry matter ratio in their study with the Agria potato variety, and the combined use of chemical fertilizers and animal manure did not have a significant effect on the dry matter ratio. Çalışkan et al. (2004), Asghari et al. (2015b) and Eleroğlu & Korkmaz (2016) reported in their studies that they found that the dry matter ratio increased with the increase in the application doses of animal manure. In the study of Demir (2017) on iron fertilization in potatoes, they reported that iron fertilization increased the dry matter ratio, but high amount of applications decreased the dry matter ratio. Karadoğan et al. (2013). In the study conducted by Kara & Kara (2016) to determine the characteristics of 17 different potato cultivars, they reported that the dry matter ratios of the cultivars were in the range of 24.9-29.5%.

Protein ratio

When the average values and the resulting groups are given, is examined, it is seen that two different groups are formed in the protein ratio with the effect of the applications, the highest value (2.63%) is from 2000 kg/da ash application, and the lowest value (1.51%) is from 500 kg/da ash application.

If we look at the studies of other researchers on the same protein ratio, Kara (2003) found that the protein ratio varied between 7.48-10.51% in his study, Karadoğan et al. (2013) found that the protein amount increased with the increase in animal manure, but the difference was not statistically significant, phosphorus fertilization had no effect on the protein rate, and the increasing doses of nitrogen fertilizer application increased the protein rate significantly, Kara & Kara (2016) reported the characteristics of 17 different potatoes. When examined, they reported that they found that the protein ratios of the varieties were in the range of 6.7-9%. Similarly, Sharma & Arora (1988 reported that

nitrogen fertilization increased the protein ratio in their studies. The protein ratio values obtained from the study were in the range of 1.50-2.62, and it was considerably lower than the protein ratio values obtained by researchers working on the same subject. The values obtained by other researchers are quite high for potatoes. The resulting differences can be explained by the variety, environment, differences between applications, and the method used to determine protein content.

CONCLUSION

According to the values obtained from the study, the highest plant height (cm) from applications of 15:15:15, 500 kg/da, 1500 kg/da and 2000 kg/da, the highest number of main stems (pieces) from applications of 1000 kg/da, 1500 kg/da and 2000 kg/da, the highest number of tubers per plant (pieces) from applications of 15:15:15 and 500 kg/da, the highest average tuber weight (g) from application of 2000 kg/da, the highest french fries oil rate (%) from application of 1000 kg/da, the highest protein rate (%) from application of 2000 kg/da, the highest big tuber rate (%) from application of 2000 kg/da, the highest small tuber rate (%) were obtained from the control plot. The highest tuber yield per decare (kg/da), medium tuber ratio (%), marketable tuber ratio (%) were obtained from 1000 kg/da poultry ash application.

As a result of the study, it was observed that poultry litter ash had effects on yield and some quality characteristics of potatoes. However, since it is a one-year study, the accuracy of the effect should be supported by further studies. In addition, it is necessary to investigate the effects of ash on the physical, chemical and biological structure of the soil with other experiments to be made.

ACKNOWLEDGEMENTS

This article has been prepared using the data of Emre Özcan's master's thesis project (project no: BAP-2021.10.07.1508). We thank Abant İzzet Baysal University for their support.

Conflict of Interest

We declare that there is no conflict of interest between the authors of the article.

Author's Contributions

Yusuf Arslan is the thesis supervisor of the thesis.

Emre Özcan is a graduate student conducting the thesis.

Berfin İşler is a graduate student and took part in the writing of the article.

REFERENCES

- Akal, M. (2016). Effects of organic and inorganic fertilization on the properties of potatoes (*Solanum tuberosum* L.) in terms of Gümüşhane- Şiran (*Master's thesis, Institute of Science*).
- Amara, D. G., & Mourad, S. M. (2013). Influence of organic manure on the vegetative growth and tuber production of potato (*Solanum tuberosum* L.) in a Sahara desert region. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, 5(22), 2724.
- Anonymous, (2022). Poultry Situation Forecast Report-TEPGE
- Arıoğlu, H. H. (2002). *Starch and Sugar Crops*. Ç.U. Faculty of Agriculture Textbooks Publication No: A-57, Ç.U. Faculty of Agriculture Offset Workshop, Adana, 234.
- Asghari, M. T., Mir, R. and Fard, A. (2015a). The effect of farm yard manure and nitrogen fertilizer on some characteristics of potato (*Solanum tuberosum* L.). *Biharean Biologist*, 9(2), 81-84.
- Asghari, T., & Myr, A. F. R. (2015b). Farmyard manure application of potato (*I have Solanum tuberosum* . Agria) with tree level of nitrogen fertilizer. *International Journal of Farming and Allied Sciences*, 4(6), 536-540.

Determination of the Effect of Poultry Ash Application on Agro Morphological and Quality Properties of Potato (*Solanum tuberosum* L.)

- Aytekin, R. İ., Yildirim, M. and Caliskan, S. (2014). Effects of animal manure and chemical fertilizer applications on growth and tuber yield in potato (*Solanum tuberosum* L.). Congress Book, 70.
- Bremner, J. M. (1965). Total nitrogen. *Methods of soil analysis: part 2 chemical and microbiological properties*, 9, 1149-1178.
- Burton, W.G. (1966). *The potato*. H. Veenman and Zonen, N.V., Wageningen, Holland, 183-209.
- Cabaleiro-Lago, C., Quinlan-Pluck, F., Lynch, I., Lindman, S., Minogue, A. M., Thulin, E., and Linse, S. (2008). Inhibition of amyloid β protein fibrillation by polymeric nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 130(46), 15437-15443.
- Çalışkan, M. E., Kilic, S., Günel, E. and Mert, M. (2004). Effect of farmyard manure and mineral fertilization on growth and yield of early potato (*Solanum tuberosum*) under the Mediterranean conditions in Turkey. *Indian Journal of Agronomy*, 49(3), 198-200.
- Çalışkan, M.E. (1997). *The effects of seed tuber size, tuber cutting and planting density on plant development, yield and economic value of the product in potato cultivation in Turfan*, (PhD Thesis) Çukurova University Institute of Science, Adana, 167.
- C.A.M.M.G. (1979). Canada animal manure management guide. Agriculture Canada, Ottawa, 1-37.
- Karaca, C., & Başçetinçelik, A. (2009). Briquetting and combustion properties of laurel fleece, Energy Agriculture and Biofuels 4. National Workshop, 131-138.
- Çolakoğlu, B. (2018). *Producer tendencies on alternative uses of agricultural wastes* (Master's thesis) Namık Kemal University, Institute of Natural and Applied Sciences.
- Dede, Ö. H., & Akbulut, D. (2017). Analyzing the effects of biomass and coal ash for the dewatering properties of sewage sludge. *Sakarya University Journal of Science*, 21(5), 907-914.
- Demir, M. (2017). *Effects of iron fertilization on plant growth, yield and quality in potatoes (Solanum tuberosum L.)* (Master's thesis) Niğde Ömer Halisdemir University/Institute of Natural and Applied Sciences.
- Davenport, J. R., Bentley, E. M. and Whiteley, K. M. (1999). Potassium fertilizers and potato yield and quality in the Columbia Basin. In Proc. 38th American Washington State Potato conference and Trade shows, 137-143.
- Eleroğlu, H., & Korkmaz, K. (2016). Effects of different organic fertilizers on yield and quality of seed potato (*Solanum tuberosum* L.) varieties. *Turkish Journal of Agri-Food Science and Technology*, 4(7), 566-578.
- Eleroğlu, H., & Yildirim, A. 2011. Reducing environmental pollution by processing poultry solid wastes into chicken manure, 3. National Solid Waste Management Congress "UKAY 2011", 494-503 pp., Kyrenia, TRNC.
- Felenji, H., & Ahmadizadeh, M. (2011). Evaluating yield and some traits of potato cultivars in fall cultivation of Jiroft area. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 1(12), 643-649.
- Ferdoushi, S. N., Farooque, A. M. and Alam, M. S. (2010). Effects of organic and inorganic fertilizer management practices and mulch on the growth and yield of potato. *Journal of Agroforestry and Environment*, 3(2), 175-178.
- Güler, S., Acar, M., Duran, H. and Aytaç, S. (2011). Research on organic potato cultivation. In Organic farming Research Results, 133-137. T.R. Ministry of Agriculture and Rural Affairs/General Directorate of Agricultural Research.
- Jamaati-e-Somarin, S., Tobeh, A., Hashemimajd, K., Hassanzadeh, M., Saeidi, M. and Zabihi-e-Mahmoodabad, R. (2010). Effects of nitrogen fertilizer and plant density on NPK uptake by potato tuber. *Indian Journal of Horticulture*, 67, 329-333.
- Kaplan, G. & Özcan, I. (2004). Utilization of waste products in poultry. *Journal of Lalahan Livestock Research Institute*, 44(1), 41-49.
- Kara, K. (2003). A research on some quality characteristics of potato varieties in Erzurum ecological conditions adaptation and yield trial. *Food*, 28(5).

Determination of the Effect of Poultry Ash Application on Agro Morphological and Quality Properties of Potato (*Solanum tuberosum* L.)

- Kara, K. & Kara, T. (2016). Quality characteristics of some registered potato varieties in Erzurum ecological conditions. *Journal of Atatürk University Faculty of Agriculture*, 47(2), 85-88.
- Karadogan, T. (1994). A study on the quality of çips and finger (fried) potatoes of some potato varieties. *Journal of Atatürk University Faculty of Agriculture*, 25(1).
- Karadoğan, T., Özer, H., Ö. and Oral, E. (2013). The effect of fertilization on some quality characteristics of potatoes. *Journal of Atatürk University Faculty of Agriculture*, 28(3).
- Karam, F., Roupheal, Y., Lahoud, R., Breidi, J. and Colla, G. (2009). Influence of genotypes and potassium application rates on yield and potassium use efficiency of potato. *Journal of Agronomy*, 8(1), 27-32.
- Piper, R. (2019). *Determination of the effects of different potassium doses on yield and quality parameters of some potato (*Solanum tuberosum* L.) varieties* (Master's thesis), Ordu University, Institute of Natural and Applied Sciences.
- Aries, T. (2002). Environmental impact of poultry farming in Bandırma district, *Journal of Ecology*, Vol. 11, No. 43, pp. 11-16.
- Kumar, V., Malik, A., Sharma, S. and Rai, D.V. (2017). Effect of nitrogen and potassium on the growth, yield and quality of Potato crop (*Solanum tuberosum* L.). *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 8(7), ISSN 2229-5518.
- Log, C. (2013). Utilization of chicken droppings in Bolu as compost fertilizer. *Journal of Poultry Research*, 10(1), 40-46.
- Lulai, E.C., & Orr, P.H. (1979). Influence of potato specific gravity on yield and oil content of chips. *American Potato Journal*, 56, 379-390.
- Özdemir, S., & Sezer, B. (2013). Utilization of poultry waste as organic fertilizer and biofuel. *Journal of Poultry Research*, 10, 20-24.
- Özer, H. (2017). *Development of organomineral fertilizer from biomass power plant ashes and organic wastes* (Master's thesis) Sakarya University, Institute of Environmental Engineering.
- Sharma, U. C. & Arora, B. R. (1988). Effect of applied nutrients on the starch, proteins and sugars in potatoes. *Food Chemistry*, 30(4), 313-317.
- Smith, O. (1968). Potatoes: production, storing, processing. Potatoes: production, storing, processing.
- Tamer, N., Başalma, D., Türkmen, C. and Namlı, A. (2016). Effects of organic soil conditioners on soil parameters and yield and yield elements of sunflower (*Helianthus annuus* L.) plant. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 4(1), 11-20.
- Tunçtürk, M., Tunçtürk, R., Yildirim, B. and Eryiğit, T. (2004). Effects of different nitrogen doses and row distances on yield and quality in potatoes (*Solanum tuberosum* l.). *Centennial University Journal of Agricultural Sciences*, 14(2), 95-104.
- Yasar, M. (2023). Investigation of tuber yield and yield components of potato (*Solanum tuberosum* L.) genotypes in eastern anatolia region conditions. *Revista de investigaciones Universidad del quindío*, 35(2), 259–276.
- Yasar, M. and Kendal, E. (2022). Determination of the most suitable potato varieties for Bitlis conditions, Akdeniz 8TH International Conference on Applied Sciences Proceeding Book Page: 88-98. ISBN: 978-605-72051-6-2. KYRENIA/CYPRUS www.akdenizkongresi.org
- Yeng, S. B., Agyarko, K., Dapaah, H. K., Adomako, W. J. and Asare, E. (2012). Growth and yield of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) as influenced by integrated application of chicken manure and inorganic fertilizer. *African Journal of Agricultural Research*, 7(39), 5387-5395.
- Yetilmezsoy, K. (2010). Evaluation of wastes from poultry farms as a renewable energy source, İWES-2010, 2. Waste Technologies Symposium and Exhibition, 132-136.
- Yılmaz, G., Telci, İ., Coşkun, Ş. and Çağatay, K. (1996). Research on yield and some other characteristics of some varieties of potatoes in Tokat conditions. *Journal of Gaziosmanpaşa University Faculty of Agriculture*, 1996(1).

Atıf İçin: Arslanbayrak, M., ve Ayan, A. K. (2024). Kenevirdeki (*Cannabis sativa L.*) Kültürel Uygulamalar Kannabinoidlerin Üzerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 483-492.

To Cite: Arslanbayrak, M., & Ayan, A. K. (2024). Effect The Cultural Applications On Cannabinoids In Hemp (*Cannabis sativa L.*). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 483-492.

Kenevirdeki (*Cannabis sativa L.*) Kültürel Uygulamaların Kannabinoidlerin Üzerine Etkisi

Mert ARSLANBAYRAK^{1*}, Ali Kemal AYAN¹

Öne Çıkanlar:

- Kenevirde kannabinoid sentezi nasıl gerçekleşir
- Fitokannabinoidlerin tanımlanması

Anahtar Kelimeler:

- Kenevir
- Kannabinoidler
- Kültürel uygulamalar
- Fitokannabinoid sentezi

ÖZET:

Kenevir, tarih boyunca insanlığın üzerinde durmuş olduğu, *Cannabaceae* familyasına ait tek yıllık önemli bitkilerden biridir. Ülkemizde kenevir genellikle kendir ve çedene adı ile bilinen endüstriyel bir bitkidir. Kenevir lif ve içerdiği kimyasal bileşikler sayesinde hem sağlık hem de tekstil yönüyle değerlendirilen, pek çok alanda da yeni nesil kullanım alanları keşfedilen önemli bir bitkidir. Kenevirin ikincil metabolitleri genel anlamda kannabinoidler olarak isimlendirilmektedir. 100'ü aşkın kannabinoid olduğu bilinmekte birlikte, 70 kannabinoid 10 başlık altında tanımlanmıştır. Tıbbi anlamda en çok üzerinde durulan fitokannabinoidler; (tetrahidrokannabinol THC), Kannabidiol (CBD), Kannabidiolik asit (CBDA), Kannabigerol (CBG), Kannabigerolik Asit (CBGA) tir. Bu kimyasal bileşiklerin oluşumunda çevre şartları ve genetik faktörler büyük rol oynamaktadır. Özellikle çevresel faktörler bitkinin terpenofenolik yapıdaki ikincil ürünlerinin sentezini etkilediği pek çok çalışmanın sonucunda bildirilmiştir. Bu bağlamda, kenevirde üretim tekniklerinin kenevirdeki fitokannabinoid sentezi üzerindeki etkileri noktasında literatür ışığında bir değerlendirme yapılmıştır.

Effect The Cultural Applications on Cannabinoids in Hemp (*Cannabis sativa L.*)

Highlights:

- How does cannabinoid synthesis occur in hemp
- Definition of phyrocannabinoids

Keywords:

- Hemp
- Cannabinoids
- Conventional applications
- Fitocannabinoid synthesis

ABSTRACT:

Hemp is one of the important annual plants belonging to the *Cannabaceae* family that has been the subject of humanity throughout history. In our country, hemp is an industrial plant known as kendir and çedene. Thanks to its fibers and chemical compounds, hemp is an important plant that is evaluated in terms of both health and textiles and has new generation usage areas in many fields. The secondary metabolites of hemp are generally called cannabinoids. Although there are more than 100 cannabinoids, 70 cannabinoids have been defined under 10 headings. The phytocannabinoids that are mostly focused on medically are THC (tetrahydrocannabinol), CBD (cannabidiol), CBDA (cannabidiolic acid), CBG (cannabigerol), and CBGA (cannabigerolic acid). These chemical compounds are highly influenced by genetic and environmental interactions. Especially, environmental factors have been reported to affect the synthesis of secondary products in the terpenophenolic structure of the plant in many studies. In this context, an evaluation has been made based on the literature on the effects of production techniques on the synthesis of phytocannabinoids in hemp.

¹ Mert ARSLANBAYRAK ([Orcid ID: 0000-0002-9584-6564](https://orcid.org/0000-0002-9584-6564)), Ali Kemal AYAN ([Orcid ID: 0000-0001-7981-6288](https://orcid.org/0000-0001-7981-6288)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mert ARSLANBAYRAK , e-mail: mert.arslanbayrak@hotmail.com

Bu çalışma Mert ARSLANBAYRAK' ın Yüksek Lisans seminerinde üretilmiştir.

GİRİŞ

Kenevir(*Cannabis sativa*), tarih boyunca üzerinde en çok durulan, stratejik öneme sahip bitkilerden biri olmuştur. Kenevir, anavatanı Batı Asya'dır. Kenevir tek yıllık kazık köklere sahip olan ve kuvvetli kökleri ile toprağı sıkıca bir arada tutan bir bitkidir. Kenevir *Cannabinaceae* familyasından bir kültür bitkisidir. Yabancı döllenme görülen, $2n=20$ kromozom sayısına sahip olan kenevir, dioik (iki evcikli) ve monoik (tek evcikli) tipleri bulunmaktadır. *Cannabis* cinsi içerisindeki tanınan üç bilinen tür vardır. Bu türler; *Cannabis sativa*, *Cannabis indica* ve *Cannabis ruderalis*' tir.

Kenevir, geniş kullanım potansiyeline sahip endüstriyel bir bitkidir. Türkiye'de genellikle kendir ve çedene ismiyle de bilinmekte olup, Lif, kumaş gibi dokuma (şile bezi, feretiko), ilaç, kâğıt üretimi, kozmetik sektörü, otomotiv sektörü ve biyoyakıt olmak üzere geniş bir kullanım potansiyeli olan kenevir, petrol ve petrokimyanın kullanıldığı her alanda da değerlendirilebilen bir endüstri bitkisidir. Yaklaşık 60 farklı endüstride kullanıldığı bilinmektedir. Kenevir "kannabinoid" olarak isimlendirilen sekonder metabolitleri sayesinde farklı kullanım alanlarına sahip bir bitkidir. Özellikle kannabinoid sentezini artırmak veya azaltmak amacıyla kültürel pek çok uygulamalar literatür de bulunmaktadır. Bu literatür kaynağı için 50'den fazla makale taranmıştır. "Hemp kannabinoid", "Hemp agriculture", "Hemp" sözcük dizileri kullanılarak "Googlescholar ve Web Of Science" da eşleşen kaynaklardan seçilmiştir. Bilhassa son yıllarda yapılan çalışmalar üzerinde durulmuş güncel bilgiler üzerine değerlendirmeler yapılmıştır. Bu derlemede belirtilen kaynaklara ek olarak "Googlesearch" kaynakları da kullanılmıştır.



Şekil 1. Kenevir seraları Samsun 2022

Kenevirin Kullanım Alanları

Kenevirin tohumları gıda olarak kullanılan besleyici kısımlarından biridir. Kavru lan tohumlarından elde edilen yağın içeriği; "linoleik asit, α -linolenik asit, β - linolenik asit, oleik asit, stearik asit, palmitik asit, araşidik asit, eikosenoik asit ve behenik asit tespit edilmiştir". Kenevir, yüksek miktarda linoleik ve linolenik asit gibi doymamış yağ asitlerine sahip olmasından dolayı tansiyon ve kolesterol düşürücü olarak kullanımı olduğu belirtilmiştir (Beşir ve ark., 2022). Zamanla kullanım alanı çeşitlenen kenevirin uzay sanayii, otomotiv, biyobozunur plastik sektöründe kullanılmaktadır (Yıldırım ve Çalışkan, 2020). Ayrıca tohumda fitosteroller, A, B, C ve E vitaminleri, karotenoidler, fenolik bileşikleri vasıtasıyla kozmetik alanında kenevirden faydalanılmaktadır (Beşir ve ark., 2022). Bitkinin saplarından elde edilen lifler kâğıt ve tekstil sanayisinde, kırtıklar hayvan altlığı veya inşaat sektöründe tuğla, duvar, yalıtım malzemesi (Chen ve Poon, 2009) ve taşıyıcı olmayan yapı elemanları yapımında kullanılmaktadır.

Kenevirin esas kullanım alanı sağlık sektörüdür. Bu anlamda bitkinin çiçek kısımları kullanılmaktadır. Bitkinin sahip olduğu biyoaktif maddeler sayesinde Balpınar ve Aytaç, (2021) özellikle nörolojik hastalıkların Multiple Skleroz(MS), epilepsi, Alzheimer semptomlarının azaltılması üzerine ilaçlarda etken maddelerin kullanıldığını bildirmişlerdir. Son yıllarda kenevir üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmış ve kenevir için yeni nesil kullanım alanları çoğalmaktadır.

Fitokannabinoidler

Kenevir, Kannabinoid adı verilen bileşikler sentezler. Bu kimyasallar bileşikler, kenevirin hem olumlu hem olumsuz etkilerinden sorumludur (Göre ve Kurt, 2020). En sık üzerine çalışılan ve en çok bilinen kannabinoidler; THC (Tetrahidrokannabinol), CBD (Kannabidiol), CBDA (Kannabidiolik asit), CBG (Kannabigerol), CBGA (Kannabigerolik asit), CBGV (Kannabigevarin) ve CBGVA (Kannabigevarik asit)'tir. Tüm kannabinoidlerin içeriği tam olarak tanımlanamasa da kannabidiol (CBD) ve tetrahidrocannabinol (THC) yapısı belirlenebilmiştir. Bu iki kannabinoid aynı moleküler yapıya sahiptir ve her ikisi de 21C, 30H ve 2O² atomu yapılarında bulundurlar. Fakat bu bileşikler yapılarındaki ufak bir farklılıktan dolayı, insan beyninde bulunan reseptörlerce farklı şekillerde etkiler göstermesine sebep olmaktadır. Bu bağlamda tetrahidrocannabinol (THC) psikoaktif etki gösterirken, Kannabidiol (CBD) psikoaktif değildir (Atakan, 2012). Bu özelliğinden dolayı kannabidiol (CBD)'ü ürünlerde tetrahidrocannabinol (THC)'e nazaran daha sık görmekteyiz. Ayrıca, kannabidiol (CBD), hem endüstriyel kenevirde hem de narkotik kenevirde bulunurken, Tetrahidrocannabinol (THC) ise direkt kenevir bitkisinin narkotik kısmıyla doğrudan ilişkili olan bir madde olmaktadır (Göre ve Kurt, 2020). Kenevir tarımının güçlendirilmesi, kannabinoid oranı düşük, lif ve tohum verimi yönünden üstün kenevir çeşitlerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Endüstriyel tip kenevirlerde THC oranı için üst sınır, Kanada'da %0,3, Avrupa Birliği ülkelerinde ise %0,2 olarak belirlenmiştir. Ülkemizde, THC'si %0,2 den daha düşük olan AB kurallarına uygun 2 yerli çeşidimiz bulunmaktadır. Bu çeşitler; Samsun Karadeniz Tarımsal Araştırma enstitüsü ve Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi öğretim üyeleri ve araştırmacılarının Tarım bakanlığı ile işbirliği sonucu iki çeşit tescil ettirilmiştir ve isimleri Narlı ve Vezir55'dir (Aytaç, 2022).

Kenevirin sınıflandırılması

Literatürde kenevir, sahip olduğu lif ve kannabinoid içeriği bakımından ayrıca kullanım alanlarına göre 2 kategoride incelenmiştir. Bu sınıflandırma içerisinde lif ve kannabinoid içeriğine göre yapılmıştır. Bir diğer sınıflandırma şekli ise sahip olduğu THC içeriğine göre 3 gruba ayrılmış ve isimlendirilmiştir (Çizelge 1). (Beşir ve ark., 2022).

Çizelge 1. Kenevirin sınıflandırılması (Beşir ve ark., 2022)'den yeniden düzenlendi

LİF VE KANNABİNOİD İÇERİĞİNE GÖRE		
LİF	KANNABİNOİD	
Boy u uzundur	Boy u kısadır	
Tohum ve lif için hasat edilir	Kannabinoid bakımından zengindir	
Kannabinoid miktarı çok düşüktür	Kannabinoid miktarı daha yüksektir 1<THC<20	
THC İÇERİĞİNE GÖRE		
THC < 0,2-0,3	0,3 < THC < 1	1 < THC < 20
Lif/Ticari/Endüstriyel tip	Orta düzey tip	İlaç/uyuşturucu/Marihuana

Kenevirde (*Cannabis sativa L.*), bitkinin sekonder metabolitleri terpenofenolik yapıdaki fitokannabinoidler oluşturmaktadır. fitokannabinoidler bitkinin özellikle çiçeklerinde, brakte ve bitki üzerinde trikom(tüyümsü yapılar) adı verilen, şeffaf renkli reçinesinde bulunduğu belirtilmiştir.

THC ve CBD kannabinoidlerinin sağlık üzerine etkileri

Tıbbi kenevir tarımında dişiler erkeklere nazaran daha fazla fitokannabinoid içeriğine sahip olmaktadır. Bu amaçla yapılan üretimde dişi bitkilerin kullanılması önem arz etmektedir. Aytaç ve ark (2018)'e göre Kenevir doğal olarak THC içerir ve dioik bir bitkidir. Kenevir gün uzunluğu sıcaklık gibi çevre koşullarına karşı oldukça duyarlı bir bitkidir. Çevre koşullarına göre farklı gelişim şekli geliştirebilir. Örneğin sık yetiştirilen kenevirde THC oranı düşük, seyrek yetiştirilen kenevirde THC oranı yüksek olmaktadır. Öyle ki gün ışığından oldukça iyi faydalanabilen genotiplerde THC içeriği aynı genotipe göre birkaç kat daha fazla THC üretmektedir. Kenevir fizyolojik olarak filizlenip tohum bağlayana kadar ürettiği kannabinoidlerin miktarı değişebilmektedir. Tohum tutana kadar kannabinoid miktarı artan bir eğriye sahipken, tohum bağladığı dönemde bu eğri azalışa doğru değişir. Ayrıca kannabinoid sentezi için kenevirde cinsiyet tayininin mümkün olduğu zamanda bitkide ikincil ürünlerin sentezinin başladığı söylenebilir.

Tarihte kenevirin şifa kaynağı olarak ilk kullanımı M.Ö. 2700 yılında Çin imparatoru tarafından yazılan "Farmakope" isimli kitapta, bitkinin romatizmal ağrı, kadın hastalıkları ve sıtma gibi hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bildirilmiştir (Salami ve ark., 2020). Kenevirin sahip olduğu bu geleneksel olarak uzun sürelerce kullanımı, bitkinin kimyasal profilinin araştırma konusu olmasına sebep olmuştur (Gökgöz ve Can, 2021). Bu bağlamda literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır ve çalışmalar neticesinde özellikle ecza sanayinde pek çok hastalıkların tedavi sürecinde başvurulmuş ilaçlar geliştirilmiştir. Özellikle "Tetrahidrocannabinol (THC); anoreksia, glokom, ağrı, kansere bağlı bulantı ve kusma tedavisinde kullanılmıştır" (Gökgöz ve Can, 2021). CBD vücut ağrıları için analjezik, anti epileptik, antibakteriyel, antiinflamatuar, antikanserojen, antidepresan özellikleri yönünden kullanılmıştır. Ayrıca kenevir, nörolojik hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Multiple Skleroz (MS), epilepsi, Huntington ve Alzheimer hastalığında kannabinoidlerin insan beyninde bulunan kannabinoid reseptör 1 ve 2 üzerine etkinliği kanıtlanmıştır (Balpınar ve Aytaç, 2021). Yapılan çalışmalar kenevirin Beyin (Schley ve ark., 2009), göğüs (Caffarel ve ark., 2010) ve prostat kanseri hücrelerinde (Chung ve ark., 2009) kannabinoidlerin olumlu etkileri olduğu kanıtlanmıştır.

Kannabinoid içeriğini (THC – CBD) etkileyen faktörler

Yapılan çalışmalar neticesinde kannabinoid sentezini etkileyen faktörler; ekolojik faktörler, üretim koşulları, bitki büyüme düzenleyicileri ve stres faktörleri kannabinoid üretiminde etkili olan faktörler olarak bildirilmiştir. Ekolojik Faktörler; iklim faktörleri, toprak faktörler, topoğrafik faktörler, biyotik faktörler ve genellikle etkileri olumsuz sonuçlanan insan faktörleri ile oluşmaktadır. Bu faktörler; ışık, sıcaklık, toprağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, arazinin eğimi ve rakımı, canlı varlığının oluşturduğu etkiler olarak nitelendirilebilir.

Üretim koşulları

Tıbbi kenevir yetiştiriciliğinde verim ve kalite; çeşide, üretim yöntemlerine ve üretim koşullarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ayrıca, aydınlatma, ışık kaynağı, ekim sıklığı, CO² konsantrasyonu, fotoperiyot, gübreleme, hasat zamanı ve bitki büyüme ve düzenleyicileri Kannabinoid sentezi üzerine etkili olduğu yapılan çalışmaların sonucunda bildirilmiştir (Başbağ ve Ekinci, 2020). Bu sonuçlar doğrultusunda kültürü yapılacak çeşitlerin hangi amaca hizmet ettiği ve ürünlerin nasıl değerlendirileceği iyi bilinmelidir. Verim ve kalite açısından başarı, uygulanan kültürel işlemlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Genotip

Metrekare başına THC ve CBD birikiminin bitki genotipine göre değiştiği bildirilmiştir. Sera veya tarla şartlarında yetiştirilen kenevirin çeşidi ve ekim sıklığı, kannabinoid miktarını

etkilemektedir. Bu sebeple tescil edilecek her genotip için en iyi ekim sıklığının denemeler kurularak tayin edilmesi gerekmektedir. Kannabinoid verimi kullanılan çeşit ve üretim tekniklerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir (Başbağ ve Ekinci, 2020). Slovenya’da yapılan bir çalışmada 15 kenevir çeşidinin kanabinoid profilleri analiz edilmiştir. Çeşitler içerisindeki kannabinoid miktarında önemli farklılıklar gözlenmiştir (Glivar ve ark., 2020).

Çizelge 2. Kannabinoidce zengin çeşitlere örnekler (Anonim, 2018)

Kannabinoidce Zengin Çeşitler			
Çeşit	THC(%)	CBD(%)	Menşei
Sour Tsunami	6-7	10-11	-
Pennywise	8-15	-	-
Harlequin	7	16	Kolombiya
Ringo	1	20	Avrupa
Stephen Hawking Kush	5	5	Amerika Birleşik Devletleri
ACDC	1-6	-	İspanya
HARLE TSu	1	22	Güney Humboldt Tohum Kolektifi
Canna Tsu	8	7	Kuzey Kaliforniya
White Widow	15-20	1-2	Hollanda
Cannatonic	7-15	17	İspanya

Kannabinoid içeriği için kullanılan genotip önemli olmakla beraber, kültürel uygulamalarda kannabinoid verimini etkilemektedir. Çeşit ve agronomik uygulamalar birbiri ile pozitif korelasyon göstermektedir. Bu sebeple agronomik çalışmaların çeşit bazlı yapılması bu noktada önem teşkil etmektedir.

Aydınlatma ve ışık

Üretim tekniklerinin en etkili ürün stabilizesi sağlanması üzerine pek çok çalışma literatürde yer almaktadır. Bu bağlamda yapılan çalışmalardan birinde altı farklı ışık spektrumunun kenevirin (*C. sativa*) büyüme özellikleri ve ikincil metabolit (kannabinoid ve terpen) profilleri üzerindeki etkisini araştırmak ve değerlendirmek üzere bir çalışma yürütülmüştür. Kontrol grubu olarak HPS (yüksek yoğunluklu deşarj) lambaları kullanılmıştır. Kapalı ortamlarda yapılan yetiştiriciliklerde genelde bu lambaların kullanılması, HPS lambalarının kontrol grubu olarak tayin edilmesi şeklinde değerlendirilmiştir. HPS lambaları renk açısından amber renge hâkim olduğu için, faktörler içerisine amber renk led’lere yer verilmiştir. Kullanılan ışık spektrumları arasında; Mavi (430 nm), Kırmızı (630 nm), Pembe (430 + 630 nm, oran 1:10), Mor (430 + 630 nm, oran 2:1), Amber (595 nm) led’ler kullanılmıştır. Amber renk led uygulaması tüm uygulamalar ve kontrol grubuna kıyasla en düşük çiçek verimine sebep olduğu gözlenmiştir. Mavi ışık spektrumu, bitkinin çiçek gelişimini, terpen konsantrasyonunu, THC ve CBG sentezini artış yönünde etkilerken, CBD sentezinde önemlilik noktasında bir etki göstermediği, araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Morello ve ark., 2022). Verimin artırılması noktasında yapılan bu çalışmalar birim alandan elde edilen ürünün verimini ve kalitesi artırmaktadır. Dünyada tarım alanlarının azalmasına karşın verimin artmasındaki en önemli sebeplerden biri agronomik çalışmalar ve ıslah programları sayesinde olmuştur.

Kannabinoid verimi üzerinde kullanılan ışık kaynağı ve ışık yoğunluğu etkili olmaktadır. HPS (yüksek yoğunluklu deşarj) lambalarının metrekaşe başına verimi, MH (Metal Halide) aydınlatmalarından daha etkili olduğu Backer ve ark., (2019) tarafından bildirilmiştir. Bunun nedeni, MH (Metal Halide) lambalarının HPS (yüksek yoğunluklu deşarj) lambalarından daha düşük ışık verimliliğine sahip olmasıdır. Başka bir deyişle THC ve CBD, Watt başına verim artarken, ışık yoğunluğu ile azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek ışık yoğunluğu, bitkinin ışığı bir stres faktörü olarak

değerlendirmesine sebep olduğu bildirilmiştir (Mansouri ve ark., 2009). Vanhove ve ark.,(2011) yaptıkları çalışmaya göre, iki farklı bitki yoğunluğu (m^2 de 16-20 bitki), iki farklı ışık şiddetinin ve 5 farklı kenevir çeşitlerinin ('Super Skunk', 'Northern Light #5 Haze', 'Widow' ve 'Big Bud') üzerindeki kannabinoid üretimine olan etkisini araştırmışlardır. Işık şiddeti olarak 400 ve 600 Watt belirlenmiş ve çeşitler üzerinde değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, m^2 de 16 bitki bulunan ve 600W'lık ışık şiddetine maruz kalan Süper Skunk çeşidindeki verim en üst seviyede olduğu gözlenmiştir. Aynı blokta olan White Widow çeşidi için ise en düşük verim gözlemlendiği bildirilmiştir. En yüksek THC konsantrasyonu (%16,3), 600 W lambalar altında metrekarede 20 bitki yoğunluğunda yetiştirilen Super Skunk çeşidinde gözlemlenmiştir. En düşük THC konsantrasyonu ise (%8.3), aynı koşullar altında yetiştirilen Northern Light #5 Haze çeşidinde olduğu saptanmıştır.

Sıcaklık ve karbondioksit uygulamaları

Karbondioksitin fotosentez için temel bileşenlerden olduğu ve ortamda artan CO_2 ile birlikte fotosentez miktarının arttığı bilinmektedir. Çoğu bitki gibi, kenevirin büyüme ve gelişmesi, CO_2 seviyelerinin yükseltilmesiyle artırılabilir (Chandra ve ark., 2011). Böylelikle daha fazla besin üretimi, protein sentezi gerçekleşebilir. Bazı yetiştiriciler, sera koşullarında CO_2 seviyelerini artırmak ve bitki verimliliğini artırmak için, doğalgaz ve propanla beslenen CO_2 jeneratörleri kullanmaktadır. CO_2 konsantrasyonları genellikle doğal seviyelerinin 4 katına çıkarılabildiği buda yaklaşık olarak karbondioksit seviyelerinin %0,16 tekabül ettiği bildirilmiştir (Başbağ ve Ekinci, 2020). Bu sayede bitkinin daha fazla ürün sentezinde bulunduğu, vejetatif olarak daha iyi gelişmesinin sonucunda daha fazla çiçek aksamı, yaprak yapıları ve trikomların (bitki üzerinde bulunan tüysü yapılar) miktarında artışın olması verimi dolaylı yoldan artırmaktadır.

Yüksek sıcaklıkların kenevirde THC içeriğini arttırdığı tespit edilmiştir (Sikora ve ark., 2011). Tıbbi kenevirde örtü altı alanlarda yapılan yetiştiricilik için en uygun ve verimi olumlu yönde etkileyen ekolojik oluşumların belirlenmesi için bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada; farklı fotosentetik foton akı yoğunlukları (PPF), sıcaklıklar($^{\circ}C$) ve karbondioksit (CO_2) konsantrasyonlarının kenevirde, nem buharı özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda, düşük sıcaklıklardaki (20-25 $^{\circ}C$) foton akı yoğunlukları ile kenevirin fotosentez ve su kullanım etkinliğinin hızlandığı ve en iyi fotosentez oranının 30 $^{\circ}C$ 'da ve 1500 $\mu mol/(m^2s)$ fotosentetik foton akı yoğunluğu altında gözlemlendiği bildirilmiştir (Chandra ve ark., 2008). De Prato ve ark.,(2022a)'e göre yaptıkları bir araştırmada üç farklı kenevir çeşidinde (ECO-GH15, ECO-MC16 ve ECO-YP16) 11,5 ve 12,5 saat gün uzunluğuna ve 4 farklı azot konsantrasyonuna (0, 5, 10, 15 kg/da) verdikleri tepkiyi araştırmışlardır. Sıcaklığın gün uzunluğuna kıyasla kenevirin büyümesi ve gelişiminde daha etkili olduğunu ve artan azotun kullanılan tüm çeşitlerde bitki biyokütlesinde olumlu etkisi olduğunu, gün uzunluğundaki bir saatlik artışın tetrahidrokannabinol (THC), kannabidiol (CBD)'de önemli ölçüde arttırdığını bildirmişlerdir.

Gübreleme

Bitki besin elementlerinin ikincil metabolitlerin sentezini etkilemektedir. Potasyum elementinin (K) bitki fizyolojisini, büyümesini ve ikincil metabolit üretimini etkilediği, Avustralya'da kontrollü şartlar altında yapılan bir çalışmada tespit edilmiştir. Kannabinoid analizleri sonucunda artan potasyum(K) uygulamalarında kannabidiol (CBD) ve kannabidivarin (CBDV) miktarında artış gözlemlendiği bildirilmiştir (De Prato ve ark., 2022). Başka bir çalışmada ise azotun (N) kannabinoid ve terpenlerin sentezinde farklı etkileri olduğu tespit edilmiştir (Saloner ve Bernstein, 2021). Kenevirde fosfor(P), azot-fosfor-potasyum(NPK) ve humik Asit (HA) gübre uygulamalarının kannabinoid profiline etkisine dair bir çalışma yapılmış ve çalışmanın neticesinde her bir uygulama

bitkinin farklı dokularındaki kannabinoid sentezini farklı etkilediği bildirilmiştir. Fosfor (P) uygulaması bitkinin çiçeklerinde THC, CBD, CBN ve CBG konsantrasyonlarını etkilemezken, yapraklarında THC miktarında azalmaya neden olduğu bildirilmiştir. NPK uygulaması ise çiçeklerde THC ve CBD birikimini etkilemediği fakat yapraklarda bu kannabinoidlerin miktarını azalttığı, çiçeklerdeki CBG seviyesini artırdığı bildirilmiştir. Bunun haricinde hem çiçeklerde hem de çiçek salkımlarındaki CBN seviyesini düşürdüğü bildirilmiştir. HA uygulamasının ise çiçeklerde ve yapraklarda THC, CBD ve CBG seviyelerini düşürdüğü bildirilmiştir (Bernstein ve ark., 2019). Bir başka çalışmada uygulanan NPK gübrelemesinin (20-20-20) farklı dozları denenmiş ve gübre miktarı artıkça kannabinoid veriminin azaldığı negatif korelasyonun gözlemlendiği bildirilmiştir (Anderson ve ark., 2021). Wei ve ark., (2023) yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Kannabinoid verimini artırmak amacıyla yapılan uygulamalarda gerek çevresel faktörlerin gerekse kültürel faktörlerin etkisi sonucu kannabinoid profillerinde değişiklikler olabilmektedir. Gözlenen değişiklikler kannabigerol (CBG) gibi paydaş moleküllerden sentezlenen THC ve CBD gibi kannabinoidlerin verimi artırırken bazı ürünlerin veriminden kayıpların olduğu unutulmamalıdır.

Hasat ve hasat sonrası işlemler

Hasat zamanı, kannabinoid verimini etkileyen önemli bir faktördür. Yapılan bir çalışmada kenevirin hasat zamanının bitkideki CBD verimini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Hasat zamanı olarak çiçeklenmenin 5 ile 11 haftalık periyotlarındaki sürelerde hasatlar yapılmış ve en etkili CBD birikiminin bitkideki çiçeklenme periyodunun 9. haftasında olduğu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Aynı çalışmada farklı budama tekniklerinin, kannabinoid sentezinin üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çiçek kısımları ve yan sürgünlerin budanması üzerine yapılan bu çalışmada çiçeklenmenin arttığı ama CBD de anlamlı bir artışın olmadığı bildirilmiştir (Crispim Massuela ve ark., 2022).

Kenevirde kannabinoid oranı hasat ve hasat sonrası kurutma ve kurutmaya bağlı işlemlere (su aktivitesi, denge nem içeriği, sorpsiyon izotermi vb.) bağlı olarak elde edilen kannabinoid miktarında değişiklik olabilmektedir (Das ve ark., 2022). Endüstride kullanılan kurutma işlemleri; havayla kurutma, mikrodalga destekli konvektif kurutma, dondurarak kurutma, vakumla kurutma, mikrodalga destekli dondurarak kurutma, aralıklı (izotermal olmayan) kurutma, konveyörle kurutma yöntemleri kullanılmaktadır. Ek olarak denge nem içeriği, sorpsiyon izoterm modelleri ve kurutmanın iyileştirilmesi için pek çok çalışmaya gerek duyulmaktadır. Üründe verim kaybına neden olan başlıca problem nem oranından kaynaklı kontaminasyondur. Bu sebeple elde edilen ürünün kalitesi için bu yöntemler geliştirilmelidir.

Bitki büyüme düzenleyicileri

Bitki büyüme düzenleyicileri de kannabinoid birikimini etkileyebilir. Bitki büyüme düzenleyicilerinin, kannabinoid sentezi üzerine etkisini belirlemek üzere yapılan bir çalışmada, naftalin asetik asit (NAA) ve 6- Benzilaminopurin (BAP) hormonları ve bunların birlikte uygulanmasının kenevirde kannabinoid sentezinde istatistiksel bir anlamlılık söz konusu olmadığı bildirilmiştir (Burgel ve ark., 2020). Bir başka çalışmada, giberellik asit (GA3) uygulaması, kenevir yapraklarında tetrahidrokanabinol (THC) ve kannabidiol (CBD) birikiminde artışını sağladığı bildirilmiştir ve bu etkilerin altında yatan mekanizma tam olarak anlaşılammıştır. Bu bağlamda bir hipotez öne sürülmüştür. Bu hipotez, GA3 uygulamasının bitkideki etilen seviyelerini artmasına ve artan etilen seviyesi daha sonra bitkide THC ve CBD içeriklerinin artmasını sağladığı yönündedir (Mansouri ve ark., 2011). USO-31 kenevir çeşidinde nikotinik asidin CBD ve önemli ölçüde THC sentezini artırdığı ve kenevirin büyümesi ve cinsiyet özellikleri noktasında etkili olduğu tespit

edilmiştir (Mishchenko ve ark., 2020). Bitki büyüme hormonları üzerine yapılan çalışmalarda doz ve genotip çok önemli bir faktör olmaktadır. Yetiştiricilikte başarı için farklı dozlarla ve genotiplerle araştırmalar yürütülmeli ve konu aydınlatılmalıdır.

SONUÇ

Kenevir çevresel faktörlere karşı oldukça duyarlı bir bitkidir. Öyle ki kenevir farklı ekolojik koşullar altında kendi cinsiyetini değiştirebilmektedir. Tıbbi kenevir tarımında, kültürel uygulamalar oldukça önemli bir konu olmakla beraber elde edilecek ürün ve kalitesi için yetiştiricilik hususunda, çevre faktörleri oldukça etkilidir. Kannabinoid sentezi birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler arasında ekolojik faktörler, yetiştiricilik şartları koşulları, bitki büyüme düzenleyicileri ve stres faktörleri yer almaktadır. Ekolojik faktörler arasında ışık, sıcaklık, toprağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, arazinin eğimi ve rakımı, canlı varlığının oluşturduğu etkiler sayılabilir. Yetiştiricilik koşullarında ise çeşit, aydınlatma, ekim sıklığı, CO2 konsantrasyonu, fotoperiyot, gübreleme, hasat zamanı ve depolama şartları ve bitki büyüme ve düzenleyicilerini içermektedir. Kannabinoid sentezi ve eldesi üzerindeki etkileri incelenen bu faktörlerin kültürel işlemlerle kontrol edilebileceği, farklı kültürel işlemlerin farklı kannabinoid miktarı ve bileşimiyle sonuçlanabileceği çalışmalar sonucunda bildirilmiştir. Bu nedenle, kannabinoid eldesi için üretici kişilerin iyi bir kültürel işlem planı hazırlaması gerekmektedir. Ayrıca büyüme hormonları ve bitki besleme yönünde yapılan çalışmaların kannabinoid sentezinde oldukça önemli olduğu ve bu konuda yapılacak olan çalışmaların yoğunlaşması önem arz etmektedir. Kannabinoid üretimi hususunda genotiplerin özelliklerin belirlenmesi, arşiv oluşturulması ve üretim tekniklerinin istenilen üretim amacına uygun bilimsel çalışmalar ile desteklenmesi yönünde bir politika izlenmelidir. Pek çok çalışmanın neticesinde ikincil ürünlerin özellikle terpenofenolik yapıdaki kannabinoidlerin sentezinde genetik varyasyonun çevre faktörlerinden daha etkili olduğu vurgulanmış ve üzerinde çalışılan genotipin dönüştürülecek olan ürüne hizmet edecek şekilde ıslah çalışmaları yapılması gerekmektedir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederim.

KAYNAKLAR

- Anonim. (2018). CBD kenevir çeşitleri - en iyi TOP URL:<https://tr.cannadorra.com/en/articles/hemp-articles-and-information/cbd-hemp-varieties-best-top-10> (erişim tarihi: 25 Nisan, 2023).
- Anderson, S. L., Pearson, B., Kjellgren, R., & Brym, Z. (2021). Response of essential oil hemp (*Cannabis sativa L.*) growth, biomass, and cannabinoid profiles to varying fertigation rates. *PLoS One*, 16(7), e0252985. Retrieved from <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0252985>.
- Atakan, Z. (2012). Cannabis, a complex plant: different compounds and different effects on individuals, *The Advanced Psychopharmacol.* 2(6): 241–254. Retrieved from <https://doi.org/10.1177/2045125312457586>.
- Aytaç, S., Arslanoğlu, Ş. F. ve Ayan, A. K. (2018). Suçlu olarak bilinen bitki: kenevir. *Current Academic Studies in Agricultural Sciences*, 550. Retrieved from
- Aytaç, S., Kenevir; Çiftçi Eğitimleri Söyleşi. Samsun Vezirköprü, (2022).
- Backer, R. G., Rosenbaum, P., Mccarty, V., Eichhorn Bilodeau, S., Lyu, D., Ahmed, M. B. ve Smith, D. L. (2019). Closing the yield gap for *cannabis*: a meta-analysis of factors determining *cannabis* yield. *Frontiers in Plant Science*, 10, 495. Retrieved from <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00495>.
- Başbağ, S. ve Ekinci, R. (2020). Bölüm 5. S. Başbağ. ve R. Ekinci içinde, kenevir tarımı (s. 61-84). *researchgate*.
- Balpınar Ö., Aytaç S. Tıbbi kenevir ve sağlık: farmakolojik bir derleme. *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi* 2021; 45(3): 631-651. Retrieved from <https://doi.org/10.33483/jfpau.859372>.

- Bernstein, N., Gorelick, J., Zerachia, R. ve Koch, S. (2019). Impact of N, P, K, and humic acid supplementation on the chemical profile of medical *cannabis* (*Cannabis sativa* L). *Frontiers in plant science*, 10, 736. Retrieved from <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00736>.
- Beşir, A., Bektaş, N. Y., M. M. ve Yazıcı, F. (2022). Kenevirde THC ve CBD Faktörlerinin Değerlendirilmesi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1092-1104,. Retrieved from <https://doi.org/10.47495/okufbed.1089331>.
- Burgel, L., Hartung, J., Schibano, D. ve Graeff-Hönninger, S. (2020). Impact of different phytohormones on morphology, yield and cannabinoid content of *Cannabis sativa* L. *Plants*, 9(6), 725. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/plants9060725>.
- Caffarel, M. M., Andradas, C., Mira, E., Pérez-Gómez, E., Cerutti, C., Moreno-Bueno, G., ... & Sánchez, C. (2010). Cannabinoids reduce ErbB2-driven breast cancer progression through Akt inhibition. *Molecular cancer*, 9(1), 1-11. Retrieved from <https://doi.org/10.1186/1476-4598-9-196>.
- Caplan, D., Dixon, M. ve Youbin, Z. (2017). Optimal rate of organic fertilizer during the vegetative-stage for *cannabis* grown in two coir-based substrates. *HortScience*, 52, 1307-1312. Retrieved from <https://doi.org/10.21273/HORTSCI11903-17>.
- Chandra, S., Lata, H., Khan, I. A. ve Elsohly, M. A. (2011). Photosynthetic response of *Cannabis sativa* L., an important medicinal plant, to elevated levels of CO². *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 17(3), 291-295. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s12298-011-0066-6>.
- Chandra, S., Lata, H., Khan, I. A. ve Elsohly, M. A. (2008). Photosynthetic Response of *Cannabis sativa* L. to Variations in Photosynthetic Photon Flux Densities, Temperature and CO² Conditions. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 14, 299-306. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s12298-008-0027-x>.
- Chen, J., & Poon, C. S. (2009). Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Building and environment*, 44(9), 1899-1906. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>.
- Chung, S. C., Hammarsten, P., Josefsson, A., Stattin, P., Granfors, T., Egevad, L., ... & Fowler, C. J. (2009). A high cannabinoid CB1 receptor immunoreactivity is associated with disease severity and outcome in prostate cancer. *European Journal of Cancer*, 45(1), 174-182. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ejca.2008.10.010>.
- Conant, R., Walsh, R., Walsh, M., Bell, C. ve Wallenstein, M. (2017). Effects of a Microbial Biostimulant, Mammoth PTM, on *Cannabis sativa* Bud Yield. *J. Hortic. Forestry*, 4, 2376-0354. Retrieved from 10.4172/2376-0354.1000191.
- Crispim Massuela, D., Hartung, J., Munz, S., Erpenbach, F. ve Graeff-Hönninger, S. (2022). Impact of harvest time and pruning technique on total cbd concentration and yield of medicinal *cannabis*. *Plants*, 11(1), 140. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/plants11010140>.
- Das, P. C., Vista, A. R., Tabil, L. G., & Baik, O. D. (2022). Postharvest operations of cannabis and their effect on cannabinoid content: A review. *Bioengineering*, 9(8), 364. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/bioengineering9080364>.
- De Prato, L., Ansari, O., Hardy, G. E. S. J., Howieson, J., O'Hara, G. ve Ruthrof, K. X. (2022). Morpho-physiology and cannabinoid concentrations of hemp (*Cannabis sativa* L.) are affected by potassium fertilisers and microbes under tropical conditions. *Industrial Crops and Products*, 182, 114907. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114907>.
- De Prato, L., Ansari, O., Hardy, G. E. S. J., Howieson, J., O'Hara, G., & Ruthrof, K. X. (2022a). The cannabinoid profile and growth of hemp (*Cannabis sativa* L.) is influenced by tropical daylengths and temperatures, genotype and nitrogen nutrition. *Industrial Crops and Products*, 178, 114605. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114605>.
- Göre, M. ve Kurt, O. (2020). Bitkisel Üretimde Yeni Bir Trend: Kenevir. Research article, 138-157. Retrieved from <https://doi.org/10.38001/ijlsb.789970>.
- Gökgöz, A. ve Can, E. Y. (2021). Medikal ve Endüstriyel Açından Kannabinoidlerin Önemi ve Türkiye Ekonomisine Katkı Potansiyeli. *Batı Karadeniz Tıp Dergisi*, 5(3), 315-323. Retrieved from <https://doi.org/10.29058/mjwbs.928899>.
- Glivar, T., Eržen, J., Kreft, S., Zagožen, M., Čerenak, A., Čeh, B., & Benkovič, E. T. (2020). Cannabinoid content in industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) varieties grown in Slovenia. *Industrial crops and products*, 145, 112082.
- Leggett, T. (2006). A review of the world cannabis situation. *Bull Narc*, 58(1-2), 1-155. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112082>.
- KOCA ÇALIŞKAN, U. F. U. K. (2020). Hemp And Its Use In Health (Kenevir Ve Sağlık Alanında Kullanımı). *J. Fac. Pharm. Ankara/Ankara Ecz. Fak. Derg.*, 44(1). Retrieved from <https://doi.org/10.33483/jfpau.559665>.

- Lewis, G. S. ve Turner, C. E. (1978). Constituents of *Cannabis sativa* L. XIII: stability of dosage form prepared by impregnating synthetic (-)D9 -trans-tetrahydrocannabinol on placebo Cannabis plant material. *J Pharm Sci*, 67, 876-878. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/jps.2600670645>.
- Lowe, H., Steele, B., Bryant, J., Toyang, N.ve Ngwa, W. (2021). Non-cannabinoid metabolites of Cannabis sativa L. with therapeutic potential. *Plants*, 10(2), 400. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/plants10020400>.
- Mansouri, H., Asrar, Z. ve Szopa, J. (2009). Effects of ABA on primary terpenoids and 19-tetrahydrocannabinol in *Cannabis sativa* L. at flowering stage. *Plant GrowthRegul.* 58, 269-277. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10725-009-9375-y>.
- Mansouri, H., Asrar, Z.ve Amarowicz, R. (2011). The response of terpenoids to exogenous gibberellic acid in Cannabis sativa L. at vegetative stage. *Acta Physiologiae Plantarum*, 33, 1085-1091.. in vegetative stage. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 19(1), 94– 102. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/0972060X.2015.1004122>.
- Mishchenko, S. V., Laiko, I. M., Tkachenko, S. M., Lavrynenko, Y. O., Marchenko, T. Y., & Piliarska, O. O. (2022). The influence of exogenous growth regulators on the cannabinoid content and the main selection traits of hemp (*Cannabis sativa* L. ssp. Sativa). *Journal of Agricultural Sciences (Belgrade)*, 67(3), 237-251. Retrieved from <https://doi.org/10.2298/JAS2203237M>.
- Morello, V., Brousseau, V. D., Wu, N., Wu, B. S., MacPherson, S.ve Lefsrud, M. (2022). Light Quality Impacts Vertical Growth Rate, Phytochemical Yield and Cannabinoid Production Efficiency in *Cannabis sativa*. *Plants*, 11(21), 2982. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/plants11212982>.
- Potter, D. J. (2014). A review of the cultivation and processing of *cannabis* (*Cannabis sativa* L.) for production of prescription medicines in the UK. *Drug Testing and Analysis*, 6(1-2), 31-38. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/dta.1531>.
- Razdan, R. K., Puttick, A. J., Zitko, B. A. ve Handrick, G. R. (1972). Hashish VI: conversion of (-)-D16)-tetrahydrocannabinol to (-)-D17)- tetrahydrocannabinol, stability of (-)-D1 - and (-)-D16)- tetrahydrocannabinols. *Experientia*, 28, 121-122. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/BF01935704>.
- Salami SA., Martinelli F., Giovino A., Bachari A., Arad N., Mantri N. (2020). It is our turn to get cannabis high: Put cannabinoids in food and health baskets. *Molecules* . 25(18): 4036. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/molecules25184036>.
- Saloner, A.ve Bernstein, N. (2021). Nitrogen supply affects cannabinoid and terpenoid profile in medical cannabis (*Cannabis sativa* L.). *Industrial Crops and Products*, 167, 113516. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113516>.
- Sikora, V., Berenji, J., & Latković, D. (2011). Influence of agroclimatic conditions on content of main cannabinoids in industrial hemp (*Cannabis sativa* L.). *Genetika-Belgrade*, 43(3), 449-456. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.2298/GENSR1103449S>.
- Schley, M., Ständer, S., Kerner, J., Vajkoczy, P., Schüpfer, G., Dusch, M., ... & Konrad, C. (2009). Predominant CB2 receptor expression in endothelial cells of glioblastoma in humans. *Brain research bulletin*, 79(5), 333-337. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.brainresbull.2009.01.011>.
- Vanhove, W., P. V.ve N. M. (2011). Factors determining yield and quality of illicit indoor *cannabis* (*Cannabis spp.*) production. *Forensic Science International* 212, 158-163. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.06.006>.
- Wei, X., Zhou, W., Long, S., Guo, Y., Qiu, C., Zhao, X., & Wang, Y. (2023). Effects of Different N, P, and K Rates on the Growth and Cannabinoid Content of Industrial Hemp. *Journal of Natural Fibers*, 20(1), 2159605. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2159605>.

Use Of Deep Learning To Determine The Freshness Of Egg

Hasan Alp ŞAHİN^{1*}, Hasan ÖNDER²

Highlights:

- Non-destructive
- Convolutional neural networks
- Egg Freshness

Keywords:

- Egg
- Freshness
- Deep learning
- Convolutional neural networks
- Non-destructive

ABSTRACT:

The freshness of the egg is important for both hatching and human consumption. It is quite difficult to determine the freshness of the egg without damaging it with classical methods. Deep learning is a powerful method used to classify data without processing or with much less processing. In this study, 30 eggs were photographed as experimental material for 29 days and the images obtained were used as data. It is aimed to determine how many days old the eggs are, which are foldered according to the days of the photos obtained. As a result of the study, 91.78% valuation accuracy value was obtained. Obtaining inputs without preprocessing shows that the Deep learning method can be used when a fast decision is required and the machine needs to make its own decision.

^{1*}Hasan Alp ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0002-7811-955X](https://orcid.org/0000-0002-7811-955X)), Ondokuz Mayıs University, Hemp Research Institute, Samsun, Türkiye

²Hasan ÖNDER ([Orcid ID: 0000-0002-8404-8700](https://orcid.org/0000-0002-8404-8700)), Ondokuz Mayıs University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Samsun, Türkiye

Corresponding Author: Hasan Alp ŞAHİN, e-mail: h.alpsahin@omu.edu.tr

The article will be held in Samsun on 3-5 October 2022 at the "VI. It was presented orally at the "International Congress on Domestic Animal Breeding, Genetics and Husbandry".

INTRODUCTION

Eggs are a highly important, affordable, and nutritious component of human nutrition. The quality of eggs is influenced by variables such as the age of the animal, the content of feed consumed, and genotype, while storage conditions also play a significant role. As the storage duration increases, the quality of eggs tends to deteriorate. This quality encompasses both the perspective of food quality and the hatchability rate of breeding eggs (Tainika, 2023). Another critical factor contributing to egg quality is albumin (Abdel-Nour et al., 2011). Although the quality of albumin is not consistent, it varies from egg to egg. Albumin is influenced by numerous factors such as dietary content (Hossain, 2023), temperature (Karoui et al., 2006; Tabidi, 2011; Yimenu et al., 2017), relative humidity, chicken age, and storage duration (Gao et al., 2017; Dang, 2023). One of the most significant indicators of the effects of storage conditions and time on quality is the thinning of albumin. When an egg is cracked onto a smooth, flat surface, the egg yolk is typically centrally positioned, surrounded by thick albumen (Robinson & Monsey, 1972; Wells & Norris, 1987; Karoui et al., 2006). In general, machine vision systems are designed for candling and crack detection, while acoustic systems detect cracks by striking sound signals. Both technologies can also be combined in a single device, allowing for the classification of eggs based on external features and potential internal defects (Wang et al., 2010).

Various methods are employed to assess the quality of eggs, which can be categorized into two groups: methods involving the breaking of eggs and methods that do not require breaking. The Haugh unit (HU) is the most commonly used method for measuring egg quality, which is obtained by breaking the egg (Haugh, 1937). HU, reliable results for measuring egg quality, is still widely used in many studies (Dang, 2023; Narushin, 2023; Tainika, 2023). This method is based on the relationship between the weight of the intact egg and the measurement of albumen height after the egg is broken. As time passes after egg laying, both the weight of the intact egg and the viscosity of the albumen decrease due to moisture loss (Abdel-Nour et al., 2011; Dang, 2023). When eggs are broken, their freshness can be assessed. However, from an industrial and consumer perspective, determining the freshness of eggs without breaking them is economically important. Various studies have been conducted to measure the freshness of eggs without breaking them (Karoui et al., 2008; Abdel-Nour et al., 2011; Aboonajmi et al., 2014; Aboonajmi & Najafabadi, 2014; Yang et al., 2016; Shi et al., 2022; Cevik et al., 2022; Zhang et al., 2023).

Technological advancements have paved the way for the introduction of Agriculture 4.0, and as technology rapidly integrates into agriculture, developments have occurred in the field, much as expected across all sectors. The use of smart machinery, the advancement of autonomous systems, and the adaptation of robotic devices and applications in agriculture have led to improvements in areas such as productivity, rapid decision-making, water and pesticide conservation, as well as environmentally friendly solutions. In this study, an attempt was made to perform classification using deep learning convolutional neural networks, which is one of the machine learning methods.

CNN (Convolutional Neural Network) algorithm is the mathematical modeling of the visual system. The mathematical convolution process here can be thought of as the response generated by an activated neuron. CNN, which has provided some of the most successful results in the field of computer vision, is commonly used in various applications such as object recognition, segmentation, natural language processing, sentence analysis, speech analysis, biomedical applications, and prediction. Current state-of-the-art convolutional neural network architectures in the literature include LeNet, AlexNet, VGG-16, ResNet, and GoogLeNet.

The processing of all pixels in an image begins with the detection of edge features in the early layers and progresses to obtain more complex features in the deep layers. The filter is slid over the image depending on step size, and at each step, overlapping values are multiplied and the sum of all values is recorded as the respective element in the output matrix. When the filter's symmetry is not taken into account, this process is referred to as 'cross-correlation.' The filter applied to the input image is essentially a weight matrix updated through backpropagation. Before applying an activation function to the output matrix, a scalar bias (b) is added, and the result is obtained.

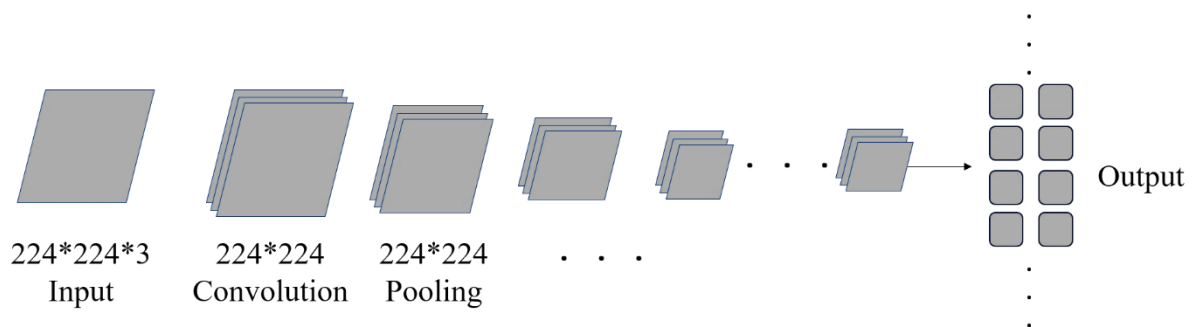


Figure 1. Convolutional Neural Network Model.

Another well-known architecture used for classification is the architecture called ResNet (He et al., 2016). The ResNet architecture is highly successful, having surpassed human-generated results in the ImageNet competition. Previously mentioned architectures like LeNet, AlexNet, GoogLeNet, and VGG are generally seen as relatively shallow structures. In such structures, as the depth of the network increases, the problem of vanishing or exploding gradients is encountered. This problem is related to the impact of the calculated error value on the network parameters during the update of the network's parameters. If the gradient value vanishes, the network parameters do not change at all, and if the gradient value goes to infinity, all network parameters go to infinity. As a result, learning does not occur in both cases. To address this problem, a shortcut connection has been added. This shortcut connection transfers the input information a few layers ahead. Thus, by ensuring that the previous layer's information is always known, the adverse effects of gradient issues are mitigated. ResNet architectures can be named according to the number of layers used, such as 18, 24, 50, 101, and 152. ResNet architectures typically start with a 7×7 pixel convolutional layer, followed by 3×3 pixel and 1×1 pixel convolutional layers depending on the depth used. The output utilizes the softmax function and can classify with 1000 different label values. It remains a widely used architecture in contemporary applications.

In this study, the aim is to determine the freshness of eggs without cracking them using deep learning methods, based on photographs taken of eggs stored in the refrigerator for 29 days.

MATERIALS AND METHODS

Material

In the experiment, white eggs obtained from a commercial farm with Leghorn laying hens were used. A total of 50 eggs laid on the same day were used as the experimental material. To transfer egg photos to the computer, a Canon 550D digital camera mounted on a tripod was used. The captured photos were saved at a resolution of 18 MP and a fixed ISO value. All optimizations and artificial neural network classification were implemented using MATLAB software.

Method

Obtaining images

The eggs were stored in the refrigerator, and they were taken out and put back into the refrigerator at the same time only when taking photos. The pointed ends of the eggs were placed facing downward in the setup. A fixed amount of light and a tripod were used with a stable camera (Figure 2).

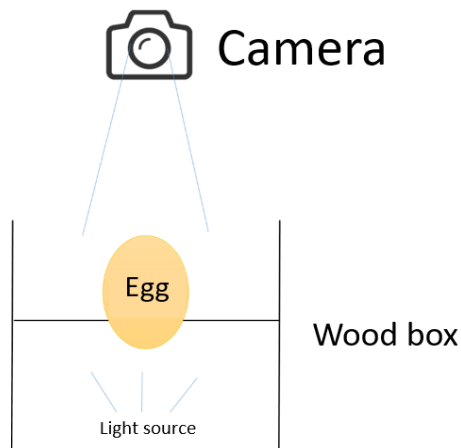


Figure 2: Photo Setup

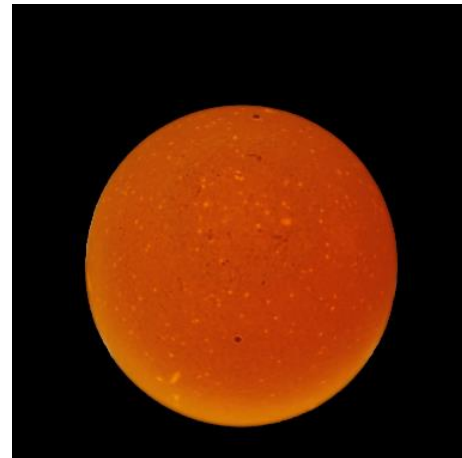


Figure 3: Object with the background removed photograph

The dirty spots in the black areas in the background of the obtained photographs were removed using image processing software (Figure 3). The obtained photographs were organized into separate folders. A total of 870 photos were collected over 29 days from 30 eggs. The U.S. Department of Agriculture determines the final sale date of eggs within 30 days after packaging (USDA, 2016), while in the EU, egg marketing regulations specify that the best before date cannot exceed 28 days after laying (EUR-Lex, 2017).

Convolutional Neural Networks (CNNs)

Deep learning can be defined as the task of training and learning from a complex artificial neural network model consisting of a large number of hidden layers. The most significant advantage of this process is the automatic extraction of features directly from raw data and the self-training of the classification algorithm based on the extracted features (LeCun et al., 2015).

Traditional classification and image processing methods cannot process raw images directly. Therefore, they require various preprocessing techniques and feature extraction algorithms. This is a challenging and experience-intensive process. Researchers have been eager to move away from manual feature extraction from the early days and desired the automatic extraction of features in the best possible way. Although this learning process has been accomplished with deep artificial neural networks, there were significant shortcomings in fields such as image processing. In this regard, research efforts have led to the emergence of Convolutional Neural Networks (CNN), which are highly suitable for the structure of images.

CNN, proposed as a deep learning architecture, is highly effective in solving image processing problems and can adapt well to images. In classical algorithms, an image is typically converted into vectors, and pixels are examined only based on specific neighborhood values, or pixels are examined independently of each other. In such cases, a lot of information about objects in the image is lost. The CNN structure eliminates this problem by using filters of the same dimensions as the image. When its architectural structure is examined, it can be seen that it contains a large number of parameters. Classical network architectures face a problem called the 'curse of dimensionality' when they contain so many parameters and are trained with massive datasets like images.

In addition, it will tend to overfit the training data and have low performance on validation and test data. To address these issues, the CNN architecture was inspired by the primate's visual cortex. The primate's visual cortex consists of various parts, and the image is transmitted between these parts. Similarly, in the CNN architecture, there are specific layers that are connected in various blocks rather than being directly connected. Information transfer between these blocks closely resembles the visual cortex, and it mitigates the problems associated with classical techniques.

Deep learning application

In this study, the ResNet architecture was utilized, consisting of 177 layers and 192 connections. The input data comprises photos with dimensions of 224x224x3. The ResNet architecture was modified, with the last convolution fully connected layer being replaced by a new fully connected layer. The input data was adjusted using 'auto input size,' and the output size data was set to '29' (representing 29 different image classes). The learning rate factors for weight and bias were adjusted by a factor of 10. 70% of the data was randomly selected for training, while the remaining 30% was reserved for validation.

RESULTS AND DISCUSSION

There is no fixed number of iterations for deep learning to achieve 100% results. The highest validation rate obtained with the use of the deep learning algorithm is recorded by the algorithm and presented as the result. The researcher can terminate the algorithm depending on the number of iterations, which varies depending on the problem. The training data achieved approximately 100% accuracy by the 180th iteration. The training data reached 100% in the 210th iteration and appeared as a straight line varying between 100-99%. In validation accuracy, it took the form of a straight line after the 210th iteration, similar to the training data. The algorithm was continued for up to 400 iterations to monitor the variability of Accuracy. Because; The study conducted 400 iterations to determine the appropriate iteration count. Cross-validation was performed every 50 iterations, and an accuracy of 91.78% was achieved at the 250th iteration.

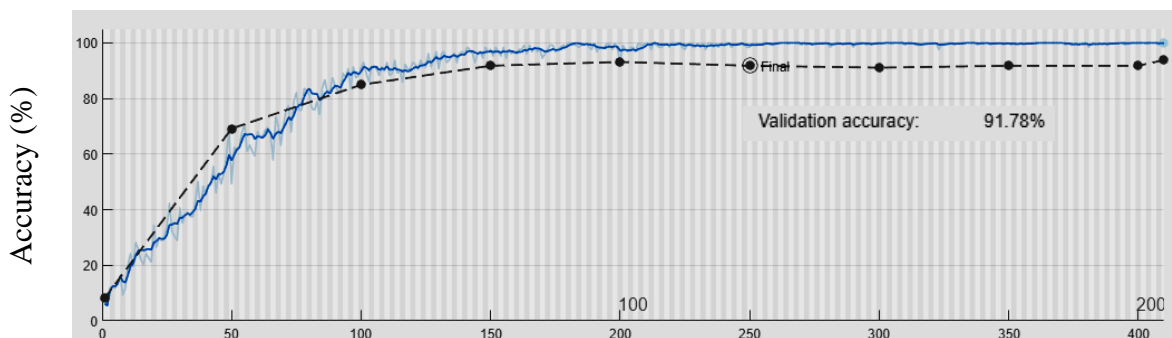


Figure 4: Iteration X Accuracy graph

This result obtained that iteration count is good enough, and validation accuracy has 91.78% high estimate value.

The results obtained from the deep learning analysis used to determine egg freshness indicate that this method is sufficient for the intended purpose. The obtained coefficient of determination is quite high, clearly demonstrating that this method can be effectively used for the intended purpose. Therefore, it has been determined that the deep learning method can be used effectively and has a sufficient level of accuracy for industrial applications.

Egg storage reduces egg weight, yolk weight, and eggshell weight linearly (Dang et al., 2023). As the storage duration increases, these changes in eggs decrease egg quality. To produce high-quality chicks, it is necessary to shorten the storage duration of fertilized eggs (Dang et al., 2023). Yimenu et al. (2017a) investigated the feasibility of using the rapid gas chromatography (GC) e-nose method to

monitor egg quality and this quality during a 20-day storage period. They evaluated egg freshness using qualitative sensors and performed measurements on days 0, 3, 6, 9, 12, 16, and 20. In their study, Principal Component Analysis (PCA) and Discriminant Factor Analysis (DFA) indicated differences in volatile profiles of egg samples from seven different storage times, reporting total variances of 95.7% and 93.71%, respectively. They reported that the GC method was successful in predicting the egg freshness index with the obtained values. Unlike our study, Yimenu limited the study duration to 7 observations between days 0 and 20, which is shorter than the legal storage period (EUR-Lex, 2017; USDA, 2016). The method they applied in their studies requires cost, time, and expertise. In another study, Yimenu et al. (2017b) examined the effect of long-term storage on egg freshness and reached bias factor values ranging from 0.94 to 1.116, which were considered acceptable, for predicting freshness-affecting parameters. Dong et al. (2018a) investigated freshness indicators of eggs such as HU unit, yolk index, and albumen pH with the non-destructive method using Partial Least Squares Regression (PLSR), and were able to predict egg values with importance degrees of 0.881, 0.903, and 0.888 (p), respectively. Again, Dong et al. (2017; 2018b) measured eggshell and air cell diameter with the PLSR method and achieved accuracy values of 0.84 and 0.85 (p). Aboonajmi et al. (2016) obtained R^2 values of 0.941 and 0.898 in their study using ANN to predict HU and air cell height. These studies demonstrate the prediction of parameters required to estimate egg freshness. Predicting these values with a prediction method that works with 95% accuracy will result in a 5% higher error rate. Coronel-Reyes et al. (2018) attempted to predict egg storage time using NIR spectroscopy. The accuracy (R^2) obtained from the study was 0.873. While this study is similar to ours in predicting egg storage time, the accuracy value (0.873) obtained from their method was lower than the accuracy value we obtained (0.9178). In remote sensing studies, when the goal is to measure egg freshness parameters, remote predictions are not sufficient. The reason for this is that the egg is a biological cell and the values vary according to various genotypic characteristics. When it comes to egg freshness, it is necessary to evaluate the egg as a whole, not just freshness variables, as in our study.

In order to determine egg freshness, it may be beneficial for future studies to assess the effectiveness of different optimization methods and experiment with new hybrid algorithms created by combining these algorithms.

Thanks to deep learning, a method with limited application in the field of animal husbandry, can be utilized more extensively and has the potential to generate effective solutions. Increasing the number of studies, organizing and modifying all components from the input method, and making adjustments at different ratios are predicted to yield better results.

Deep learning enables the program to generate input values without extensive preprocessing of raw data or with minimal preprocessing, which allows the created network to make rapid decisions. This outcome demonstrates that the deep learning method is applies to autonomous systems.

CONCLUSION

In remote sensing studies, when the goal is to measure egg freshness parameters, remote predictions are not sufficient. The reason for this is that the egg is a biological cell and the values vary according to various genotypic characteristics. When it comes to egg freshness, it is necessary to evaluate the egg as a whole, not just freshness variables, as in our study.

In order to determine egg freshness, it may be beneficial for future studies to assess the effectiveness of different optimization methods and experiment with new hybrid algorithms created by combining these algorithms.

Thanks to deep learning, a method with limited application in the field of animal husbandry, can be utilized more extensively and has the potential to generate effective solutions. Increasing the number of studies, organizing and modifying all components from the input method, and making adjustments at different ratios are predicted to yield better results.

Deep learning enables the program to generate input values without extensive preprocessing of raw data or with minimal preprocessing, which allows the created network to make rapid decisions. This outcome demonstrates that the deep learning method applies to autonomous systems.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Abdel-Nour, N., Ngadi, M., Prasher, S. and Karimi Y. (2011). Prediction of egg freshness and albumen quality using visible/near infrared spectroscopy. *Food Bioprocess Technol.* 4:731-736.
- Aboonajmi, M., & Najafabadi, T. A. (2014). Prediction of Poultry Egg Freshness Using Vis-Nir Spectroscopy with Maximum Likelihood Method. *International Journal of Food Properties*, 17(10), 2166-2176.
- Aboonajmi, M., Saberi, A., Abbasian Najafabadi, T., & Kondo N. (2016). Quality assessment of poultry egg based on visible–near infrared spectroscopy and radial basis function networks. *International Journal of Food Properties*. 19 (2016), pp. 1163-1172, 10.1080/10942912.2015.1075215.
- Anonymous (2016). United states department of agriculture. Shell eggs from farm to table. (Accessed date: 1.1.2017)
https://www.google.co.kr/url?sa=t&rct=j&q=&src=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahukewioxro93klrahvmfjqkhlvcgaqfgglmae&url=https%3a%2f%2fwww.fsis.usda.gov%2fwps%2fwcm%2fconnect%2f5235aa20-fee1-4e5b-86f58d6e09f351b6%2fshell_eggs_from_farm_to_table.pdf%3fmod%3dajperes&usg=afqjcnflrhj01jg7qhk kfx8gsc6snb3owq.
- Anonymous (2017). European parliament and the council of the European union. 2017/745 of the European parliament and of the council of 5 April 2017 on medical devices, amending directive 2001/83/ec, regulation (ec) no 178/2002. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2017/745/oj>. (Accessed date: 10.10.2023).
- Coronel-Reyes, J., Ramirez-Morales, I., Fernandez-Blanco, E., Rivero, D., & Pazos A. (2017). Determination of egg storage time at room temperature using a low-cost NIR spectrometer and machine learning techniques. *Computers and Electronics in Agriculture*. 145 (2018), pp. 1-10, 10.1016/j.compag.2017.12.030.
- Cevik, K. K., Kocer, H. E., & Boga, M. (2022). Deep Learning Based Egg Fertility Detection. *Vet. Sci.* 2022, 9(10), 574; <https://doi.org/10.3390/vetsci9100574>
- Dang, D. X., Li, C. J., Cui, Y., Zhou, H., Lou, Y., & Li, D. (2023). Egg quality, hatchability, gosling quality, and amino acid profile in albumen and newly-hatched goslings' serum as affected by egg storage. *Poultry Science*, Volume 102, Issue 4, 2023.
- Dong, X., Dong, J., Peng, Y., & Tang X. (2017). Comparative study of albumen pH and whole egg pH for the evaluation of egg freshness. *Spectroscopy Letters*, 50 (9), pp. 463-469, 10.1080/00387010.2017.1360357
- Dong, X., Li, Z., Shen, Z., & Tang, X. (2018a). Nondestructive egg freshness assessment from the equatorial and blunt region based on visible near infrared spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 51 (10) (2018a), pp. 540-546, 10.1080/00387010.2018.1525409
- Dong, X., Tang, X., Dong, J., Shen, Z., Li, Y., Peng, Y., & Li, Y. (2018b). Nondestructive egg freshness assessment of air chamber diameter by VIS-NIR. *Spectroscopy Letters*, (2018b).
- Gao, X. W., Hui, R., & Tian, Z. (2017). Classification of CT brain images based on deep learning networks. *Comput. Methods Programs Biomed.*, 138 49–5.

- Haugh, R. R. (1937). The haugh unit for measuring egg quality. *US Egg Poultry Magazine*, 43, 552–555.
- He, K. M., Zhang, X. Y., Ren, S. Q. & Sun, J. (2016). Deep Residual Learning for Image Recognition. *Ieee Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (Cvpr)*, 770-778.
- Hossain, M., Hu, J., Yoo, J. S., Jang, S. Y., & Kim, I. H. (2023). Effect of Genetically Modified Organisms Feed Ingredients (Corn And Soybean) in Diet on Egg Production, Egg Broken Rate and Egg Quality in Layers. *Brazilian Journal of Poultry Science*. ISSN 1516-635X 2023 / v.25 / n.3 / 001-006.
- Karoui, R., Kemps, B., Bamelis, F., De Katelaere, B., Decuypere, E., & De Baerdemaeker, J. (2006). Methods to evaluate egg freshness in research and industry: A review. *European Food Research Technology*, 222, 727–732.
- Karoui, R., Nicolai, B., & De Baerdemaeker, J. (2008). Monitoring the egg freshness during storage under modified atmosphere by fluorescence spectroscopy. *Food and Bioprocess Technology*, 1, 346–356
- Lecun, Y., Bengio, Y., & Hinton, G. (2015). Deep learning. *Nature*. 521(7553), pp. 436–444. doi: 10.1038/nature14539.
- Narushin, V., Romanov, M., Salamon, A., & Kent, J. (2023). Egg Quality Index: A more accurate alternative to the Haugh unit to describe the internal quality of goose eggs. *Food Bioscience*. 55. Article 102968. 10.1016/j.fbio.2023.102968.
- Robinson, D. S., & Monsey, J. B. (1972). Changes in the composition of ovomucin during liquefaction of thick white. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 23, 29–38.
- Shi, C., Wang, Y., Zhang, C., Yuan, J., Cheng, Y., Jia, B., & Zhu, C. (2022). Nondestructive Detection of Microcracks in Poultry Eggs Based on the Electrical Characteristics Model. *Agriculture*. 12. 1137. 10.3390/agriculture12081137.
- Tabidi M. H. (2011). Tabidi Impact of storage period and quality on composition of table egg *Adv. Environ. Biol.* 5, pp. 856-861
- Tainika B., Abdallah N., Damaziak, K., Waithaka, N., Shah, T., & Wojcik, W. (2020). Egg storage conditions and manipulations during storage: effect on egg quality traits, embryonic development, hatchability and chick quality of broiler hatching eggs. *World's Poultry Science Journal*, DOI: 10.1080/00439339.2023.2252785
- Wang, S., Cheng, J., & Wen, Y. (2010). Research on non-destructive comprehensive detection and grading of poultry eggs based on intelligent robot D. Li, C. Zhao (Eds.), *Computer and computing technologies in agriculture III*. Springer (2010), pp. 487-498
- Wells, P. C., & Norris, K. H. (1987). Egg quality current problem and recent advances. In B. M. Freeman (Ed.), *Egg quality current problems and recent advances*. Abingdon: Carfax.
- Yang, J., Qie, R., Li, T., Shi, Y., & Pan, H. (2016). Nondestructive Detection Method of Egg Quality Based on Multi-Sensor Information Fusion Technology. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 13. 5932-5937. 10.1166/jctn.2016.5508.
- Yimenu, S. M., Kim, J. Y., & Kim, B. S. (2017a). Prediction of egg freshness during storage using electronic nose. *Poultry Science*, Volume 96, Issue 10, Pages 3733-3746, ISSN 0032-5791, <https://doi.org/10.3382/ps/pex193>.
- Yimenu, S. M., Kim, J. Y., Koo, J., & Kim, B. S. (2017b). Predictive modeling for monitoring egg freshness during variable temperature storage conditions. *Poultry Science*. Volume 96, Issue 8, Pages 2811-2819, ISSN 0032-5791, <https://doi.org/10.3382/ps/pex038>
- Zhang, J., Lu, W., Jian, X., Hu, Q., & Dai, D. (2023). Nondestructive Detection of Egg Freshness Based on Infrared Thermal Imaging. *Sensors*. 23. 5530. 10.3390/s23125530.

Atf İçin: Kaygısız, A., Kahveci, H., Çokaklı, B ve Baş, S. (2024). Kahramanmaraş İlinde Yetiştirilen Halep, Saanen, Şami ve Saanen*Halep Melezi Keçilerinin Döl Verim Özellikleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 501-507.

To Cite: Kaygısız, A., Kahveci, H., Çokaklı, B & Baş, S. (2024). Fertility Traits of Aleppo, Saanen, Shami and Saanen*Aleppo Genotype Goats Reared in Kahramanmaraş Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(1), 501-507.

Kahramanmaraş İlinde Yetiştirilen Halep, Saanen, Şami ve Saanen*Halep Melezi Keçilerinin Döl Verim Özellikleri

Ali KAYGISIZ^{1*}, Hatice KAHVECİ², Bilal ÇOKAKLI², Sinan BAŞ³

Öne Çıkanlar:

- Irk tercihi
- Adaptasyon
- Melezleme

Anahtar Kelimeler:

- Döl verimi
- Keçi
- Halep
- Şami
- Türk Saanen

ÖZET:

Bu çalışmada, Kahramanmaraş ilinde yetiştirilen 252 Halep, 201 Türk Saaneni, 150 Şami ve 95 baş Saanen*Halep melezi keçilerin döl verim performansları incelenmiştir. İrkin gebelik oranı üzerine etkisi önemsiz bulunmuştur. Teke altı keçi başına doğan oğlak sayısı, doğuran keçi başına doğan oğlak sayısı, ikizlik oranı, ölü doğum ve yavru atma oranına ırk etkisi önemli ($P<0.05$) bulunmuştur. Halep, Saanen, Şami ve Saanen*Halep melezlerinde gebelik oranı 0.92 ± 0.017 , 0.90 ± 0.019 , 0.93 ± 0.022 ve 0.94 ± 0.028 , teke altı keçi başına doğan oğlak sayısı 1.06 ± 0.033 , 0.95 ± 0.036 , 0.95 ± 0.042 ve 1.18 ± 0.053 , doğuran keçi başına doğan oğlak sayısı; 1.19 ± 0.024 , 1.14 ± 0.028 , 1.04 ± 0.032 ve 1.29 ± 0.039 , ikizlik oranları; %19.28, %14.46, %12.60 ve %28.74, ölü doğum ve yavru atma oranları; % 4, % 9, % 9 ve % 2 olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler Halep ve Saanen*Halep melezi keçilerinin döl verim performanslarının daha yüksek olduğunu ve bölge şartları için daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Fertility Traits of Aleppo, Saanen, Shami and Saanen*Aleppo Genotype Goats Reared in Kahramanmaraş Province

Highlights:

- Breed prefer
- Adaptation
- Crossbreeding

Keywords:

- Fertility traits
- Goat
- Aleppo
- Damascus
- Turkish Saanen

ABSTRACT:

In this study, fertility performances of 252 Aleppo, 201 Turkish Saanen, 150 Shami and 95 Turkish Saanen*Aleppo genotype goats reared in Kahramanmaraş province were investigated. The effect of breeds on pregnancy rate was found to be insignificant. However, the effect of breeds on number of kids per mating, number of kids per parturition, twinning rate, stillbirth and abortion rate was found to be significant ($P<0.05$). In Aleppo, Saanen, Shami and Saanen*Aleppo genotype; pregnancy rate 0.92 ± 0.017 , 0.90 ± 0.019 , 0.93 ± 0.022 and 0.94 ± 0.028 ; number of kids per mating 1.06 ± 0.033 , 0.95 ± 0.036 , 0.95 ± 0.042 and 1.18 ± 0.053 , number of kids per parturition 1.19 ± 0.024 , 1.14 ± 0.028 , 1.04 ± 0.032 and 1.29 ± 0.039 , twin rates were; 19.28, 14.46, 12.60 and 28.74%, stillbirth and abortion rates was found as 4, 9, 9 and 2% respectively. The data obtained reveals that Aleppo and Saanen*Aleppo hybrid goats have higher reproductive performance and are more advantageous for the regional conditions.

¹Ali KAYGISIZ (Orcid ID: 0000-0002-5302-2735), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²Hatice KAHVECİ (Orcid ID: 0000-0002-4252-6831), Bilal ÇOKAKLI (Orcid ID: 0009-0002-7184-3294), MADO Keçi Üretim ve Adaptasyon Çiftliği, Kahramanmaraş, Türkiye

³Sinan BAŞ (Orcid ID: 0000-0001-9617-0298) Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Ordu, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali KAYGISIZ, e-mail: alikaygisiz@ksu.edu.tr

GİRİŞ

Çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde döl veriminin ayrıcalıklı bir yeri ve önemi vardır. Mevcut hayvanlardan düzenli döl alınması, hayvansal üretimde başarılı olmanın ilk şartıdır. Çünkü diğer verimlerin sürdürülebilirliği ancak başarılı bir döl verimi ile mümkündür. Zirâ, yavru doğurmayan bir keçinin süt vermesi de söz konusu olamaz. Bir hayvancılık işletmesinde döl veriminin aksaması en başta kârlılığı olumsuz yönde etkiler. Döl verimliliği aynı zamanda sürü büyüklüğünün korunması ve devam ettirilmesi açısından da önemlidir. Yüksek döl verimi populasyonlarda daha etkin bir seleksiyonun yapılabilmesi ve damızlık dışı kalanların satılarak daha yüksek gelirin elde edilmesine de imkân sağlar (Akçapınar, 1994). Keçilerde döl veriminin en önemli göstergeleri, teke altı/doğuran keçi başına doğan oğlak sayısı, ölü doğum oranı, yavru atma oranı ve ikizlik oranlarıdır (Erten ve Yılmaz, 2013).

Genelde Saanen ırkı süt ve döl verimi yüksek bir ırk olarak bilinmekle beraber, yapılan çalışmalar Türkiye şartlarına daha uyumlu olan Halep ve Şam keçilerinin döl verim performanslarının da en azından Saanen ırkından geri olmadığını göstermiştir. Nitekim, keçilerde döl veriminin önemli göstergelerinden biri olan, doğuran keçi başına doğan oğlak sayısı; Halep (Aleppo) ırkında 1.48 (Yılmaz ve Can, 2022), Saanen ırkında; 1.08 (Khazal, 2009), 1.13-1.47 (İnce, 2010), 1.53 (Teke ve ark. 2011), 1.58 (Şen ve Önder, 2016), 1.61 (Kandemir ve ark., 2018), 1.75 ve 1.71 (boynuzlu keçiler), 1.82-1.88 (boynuzsuz keçiler) (Constantinou, ve ark., 1981), 1.8-1.9 (Savaş ve Tölu, 2010), Şami (Damascus) ırkında; 1.21 (Heba ve ark., 2021), 1.46 (Keskin, 2000), 1.5 (Tatar ve ark., 2019), 1.60 (Guney ve ark., 2006), 1.6-1.9 (Keskin ve Gül, 2006), 1.75 (Khazal, 2009), 2.00 (Titi ve Avad, 2018), olarak bildirilmiştir. Diğer yandan, ikiz doğum oranları; Halep ırkında, %38.6 (Özcan ve Güney, 1983), Saanen ırkında; % 10 (Khandoker ve ark., 2018), % 36.9, (Kasap ve ark., 2013), % 37 (Şen ve Önder, 2016), % 53 (Teke ve ark. 2011), % 58 (Kandemir ve ark. 2018), Şam keçilerinde; %6.78 (Heba ve ark., 2021), % 41.73 (Tatar ve ark., 2019), % 47 (Dayoub ve ark., 2019), % 60 (Keskin ve ark., 2016), % 86.67 (Titi ve Avad, 2018) olarak bildirilmiştir.

Gebe bir keçinin gebelik süresi sonlanmadan yavrusunu kaybetmesi yavru atma, gebelik süresinin sonunda ölü yavru doğurması ise ölü doğum olarak tanımlanmaktadır. Ölü doğum oranları; Halep ırkında % 0.70 (Tatar ve ark., 2019), Şami ırkında, % 12.0 (Al-Najjar ve ark., 2010), % 13.27 (Dayoub ve ark., 2019), yavru atma oranları; Şami ırkında, %3.1 (Khazaal, 2009), % 6.12 (Dayoub ve ark., 2019), Saanen ırkında; % 23.1 (Khazaal, 2009), Halep ırkında %1.58 (Tatar ve ark., 2019) olarak bildirilmiştir.

Son yıllarda genel olarak hayvancılığa, özel olarak da küçükbaş hayvancılığa sağlanan desteklerin kazandırdığı ivme ve Kahramanmaraş ilinde dondurma sanayinin hammadde talep artışının zorlamasıyla keçi yetiştiriciliğine ilgi giderek artmış ve yetiştiricilik potansiyeli genişlemiştir. Bu bağlamda, süt ve döl verimi yüksek nitelikli damızlıklar konusunda arayışlar hızlanmış olup, mevcut olanların yanında yeni genotipler getirilip denenmeye başlanmıştır. Ancak, üretimde söz konusu hususlar yanında adaptasyonun da önem taşıdığı bilinmelidir. Tarım ve Orman Bakanlığı verilerine göre 2023 yılı itibarıyla Kahramanmaraş ilindeki toplam keçi sayısı 557424 baş olup bunun % 95.4'ü Kıl keçisi ve melezleri, % 2.3'ü Kilis keçisi ve melezleri, % 1'i Halep keçisi ve melezleri, % 0.8'i Saanen keçisi ve melezleri, % 0.3'i Şami keçisi ve melezleri ve % 0.2'si diğer genotipler şeklindedir (Anonim, 2023).

Suriye, Lübnan ve Türkiye'nin özellikle Güney Doğu Anadolu ve Doğu Akdeniz bölgelerinde süt üretimi amacı ile yetiştirilen yüksek süt verimli Halep (Aleppo) ve Şam (Damascus) keçi ırkları

(Kaçar ve ark., 2010) Mısır ve KKTC gibi sıcak iklim şartlarında yetiştirilen yerli keçi ırklarının süt verimlerinin artırılması amacıyla melezleme çalışmalarında kullanılmıştır.

Saanen ırkı, İsviçre’de geliştirilen sütçü bir keçi ırkıdır. (Anonymous, 2023). Türk Saanen ırkı ise, Kıl keçilerinin Saanen ırkı tekeler ile çevirme melezlemesi yardımıyla elde edilen bir ırk olup, Türkiye’de giderek yaygınlaşmıştır (Güney ve ark., 2006; Tölu, 2009).

Bu çalışma kapsamında, entansif keçi yetiştiriciliği yapılan bir işletmede Kahramanmaraş bölgesinde bazı kültür ırkı keçilerinin karşılaştırmalı döl verim performansları incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kahramanmaraş ilinde bulunan özel bir Keçi Üretim ve Adaptasyon Çiftliğinde yetiştirilen 252 baş Halep, 201 baş Türk Saanen ırkı, 150 baş Şami ve 95 baş Saanen*Halep melezi keçiler araştırmanın hayvan materyalini oluşturmuştur. Çalışmanın yürütüldüğü Türkoğlu ilçesinde (37°39'07.7"N 36°53' 40.7" E) iklim şartları yazları sıcak, kış mevsiminde ise Akdeniz ikliminin etkisiyle kar yağışından ziyade, yağmur şeklinde yağış hâkimdir. Çiftlik hastalıktan ari olup hayvanlara yapılan tedaviler, aşılar (keçi ciğer ağrısı aşısı, agalaksia, iç-dış parazit aşısı, pastorella aşısı) ve kullanılan ilaçlar kayıt altına alınmış, Tarım ve Orman İl Müdürlüğü tarafından da denetimi yapılmıştır. Altlıklar, sulukların temizliği, tırnak bakımları iç ve dış parazit mücadelesi, banyo, aşılar, hijyen, temizlik ve bakımları Ziraat Mühendisi ve Veteriner Hekim denetiminde yapılmıştır. Keçiler baharın gelmesiyle Nisan-Mayıs aylarından itibaren ağıllarından dışarı çıkarılıp çiftliğe ait mer'ada otlatılmıştır. Mer’adan yararlanma süresi 7 aydır.

Doğan oğlaklara geçici plastik kulak küpeleri takılmış ve kayıt defterine doğum tarihi, anne küpe no, oğlak küpe no, doğum ağırlığı, şeklinde kayıtları işlenmiş, doğumların tamamlanmasından sonra TR küpeleri takılmış ve kayıtlar buna göre düzenlenmiştir.

Kış aylarında kaba yem olarak kuru yonca ve mısır silajı yem karma makinasında karıştırılarak verilmiştir. Kesif yem olarak ise çiftlik için özel hazırlanmış %18 HP, 2625 kcal ME içerikli keçi süt yemi verilmiştir. Bahar ve yaz aylarında sabah erken saatlerde az miktarda kesif yem verdikten sonra hayvanlar 11’li karma ekilmiş olan mer’ada otlatılmıştır. Hayvanlar öğle saati sıcaklığını mer’anın bir bölümünde hazırlanmış gölgeliklerde geçirirken su ihtiyaçlarını mer’aya yapılmış su kanallarından karşılamıştır. Akşam saatinde mer’adan gelen hayvanlar kesif yemlemesi yapıldıktan sonra sağıma alınmıştır. Keçiler kış aylarında kapalı barınaklarda bulunmuştur. Tüm yılda süt veriminde süreklilik sağlamak için, teke katım zamanı yıllara göre değişmiş bazı yıllarda iki farklı zamanda teke katımı yapılmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Yıllara Göre Teke Katım Zamanları

Yıl	Teke katım zamanı
2016-2017 (I)	Temmuz-Agustos 2016
2016-2017 (II)	Eylül – Ekim 2016
2017-2018	Temmuz-Eylül 2017
2018-2019	Temmuz-Eylül 2018
2019-2020 (I)	Haziran-Agustos 2019
2019-2020 (II)	Eylül-Kasım 2019
2020-2021 (I)	Mayıs-Temmuz 2020
2020-2021 (II)	Agustos-Ekim 2020
2021-2022 (I)	Nisan-Haziran 2021
2021-2022 (II)	Eylül-Kasım 2021

Teke katımı döneminde keçilere %15 HP, 2550 kcal ME’li 200-250 g ek kesif yem verilirken, gebelik süresince %14 HP, 2580 kcal ME değerlerine sahip gebe keçi yemi verilmiştir. Doğuma yakın son bir ayda 250-300 gr keçi süt yemi takviyesiyle keçiler doğuma hazırlanmıştır.

Ele Alınan Özellikler

Bu çalışmada ele alınan döl verim özellikleri aşağıda tanımlanmıştır (Kaymakçı, 2016)

Gebelik oranı = (Gebe kalan keçi sayısı/Teke altı keçi sayısı)

Teke altı keçi başına doğan oğlak sayısı = (Doğan oğlak sayısı/Teke altı keçi sayısı)

Doğuran keçi başına doğan oğlak sayısı = (Doğan oğlak sayısı/Doğuran keçi sayısı)

İkizlik oranı = (İkiz doğuran keçi sayısı/Doğuran keçi sayısı)

Ölü doğum ve yavru atma oranı = (ölü doğum yapan + yavru atan keçi sayısı)/toplam doğum yapan keçi sayısı)

İstatistiksel analizler

Araştırmada kullanılan keçiler 2-5 yaşları arasındadır. Tüm ırkların yaşlara göre dağılımlarının homojen olduğu varsayılmış ve yaş faktörü modele dâhil edilmemiştir.

Araştırmada ele alınan döl verim özellikleri varyans analizine tabi tutulmuştur. Varyans analizinde GLM prosedürü benimsenerek LSM (Least Squares Means) hesaplanmış, alt grup ortalamalarının karşılaştırılmasında ise Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır. İstatistik analizlerde SAS paket programı (SAS, 1999; Orhan ve ark., 2004) kullanılmıştır.

Analizde benimsenen istatistiki model;

$$Y_{ij} = \mu + a_i + e_{ij}$$

şeklinde olup bu modelde yer alan terimlerden; Y_{ijk} = her hangi bir keçinin, döl verim özelliğini, μ = popülasyonun beklenen ortalamasını, a_i = i. keçi genotipi etkisini (i: Şami, Halep, Saanen, Saanen*Halep), e_{ij} = normal, bağımsız, şansa bağlı hata'yı temsil etmektedir ($0, \sigma^2$).

Bu çalışma deneysel olmayan tarımsal uygulamalar (Anonim, 2011) kapsamında değerlendirildiğinden "Etik Kurul belgesi" alınmasına gerek duyulmamıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Döl verim özelliklerine ilişkin bulgular Çizelge 2-3'de verilmiştir.

Çizelge 2. Döl Verim Özelliklerine İlişkin Ortalamalar ve Önemlilik Testi Sonuçları

Özellik	Teke altı keçi sayısı	Gebe keçi sayısı	Gebelik oranı	Teke altı keçi başına oğlak sayısı	Doğuran keçi başına oğlak sayısı
Genel	698	641	0.92±0.010	1.00±0.020	1.16±0.015
Irklar			P=0.70	P=0.0001	P=0.0001
H*S melezi	95	89	0.94±0.028	1.18±0.050 ^a	1.29±0.039 ^a
Halep	252	232	0.92±0.017	1.06±0.033 ^b	1.19±0.024 ^b
Saanen	201	181	0.90±0.019	0.95±0.036 ^{cb}	1.14±0.028 ^b
Şami	150	139	0.93±0.022	0.88±0.042 ^c	1.04±0.032 ^c

a,b,c; Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.01)

Çizelge 3. Yavru Atma+Ölü Doğum ve İkizlik Oranlarına İlişkin Ortalamalar ve Önemlilik Testi Sonuçları

Özellik	Gebe keçi sayısı	Doğuran keçi sayısı	Yavru Atma+ Ölü doğum	Yavru atma + Ölü doğum (%)	İkiz doğuran keçi sayısı	İkizlik (%)
Genel	641	603	38	0.06±0.009	108	0.18±0.016
Irklar				P=0.0565		P=0.0115
H*S melezi	89	87	2	0.02±0.025 a	25	0.29±0.041 ^a
Halep	232	223	9	0.04±0.015ab	43	0.19±0.026 ^b
Saanen	181	166	15	0.08±0.018 b	24	0.14±0.030 ^b
Şami	139	127	12	0.09±0.020 b	16	0.13±0.034 ^b

a,b,c; Aynı sütunda değişik harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (P<0.01)

Gebelik oranı

Gebelik oranının ırklara göre değişimi önemsiz ($P=0.70$) bulunmuştur. Teke altı keçi başına doğan oğlak sayısı ve doğuran keçi başına doğan oğlak sayısına ırk etkisi çok önemli ($P=0.0001$) bulunmuştur. Teke altı keçi başına doğan oğlak sayısı bakımından Halep keçileri, Saanen ve Şami ırkıdan daha yüksek ortalamaya sahip olmuşlardır. Doğuran keçi başına doğan oğlak sayısı bakımından ise Halep ve Saanen keçileri Şami ırkıdan daha yüksek ortalamaya sahip olmuşlardır. Diğer yandan Saanen*Halep melezlerinde ise doğuran keçi başına doğan oğlak sayısı 1.29 ile en yüksek ortalamaya sahip olmuştur.

Yavru sayısı

Bu çalışmada Halep ırkında 1.19 olarak hesaplanan yavru sayısı daha önce Yılmaz ve Can (2022) tarafından bildirilen 1.48 değerinden düşük bulunurken, Saanen ırkında elde edilen 1.15 değeri İnce (2010) tarafından bildirilen 1.13-1.47 değerine oldukça benzer, Teke ve ark.(2011) tarafından bildirilen 1.53, Kandemir ve ark.(2018) tarafından bildirilen 1.61, Tölü ve Savaş (2010) tarafından bildirilen 1.8-1.9 değerlerinden ise düşük bulunmuştur. Diğer yandan bu çalışmada Şami ırkında elde edilen 1.04 değeri gerek Türkiye’de elde edilen 1.46-1.90 (Keskin, 2000; Keskin ve Gül, 2006; Tatar ve ark., 2019; Guney ve ark., 2006), gerekse yurt dışında elde edilen 1.21-2.00 değerlerinden (Heba ve ark., 2021; Khazal, 2009; Titi ve Avad, 2018) düşük bulunmuştur.

İkizlik oranı

Halep ırkındaki ikizlik oranı Şami ırkıdan daha yüksek bulunmuştur. Diğer yandan Saanen*Halep melezlerinde ikizlik oranı % 29 ile en yüksek ortalamaya sahip olmuştur ($P<0.0115$). Bu çalışmada Halep ırkı için hesaplanan ikiz doğum oranı (%19) daha önce Özcan ve Güney (1983) tarafından bildirilen değerden düşük bulunmuştur. Saanen ırkı için bildirilen ikiz doğum oranı (%14); Kasap ve ark. (2013) tarafından bildirilen % 36.9, Şen ve Önder (2016) tarafından bildirilen % 37, Teke ve ark.(2011) tarafından bildirilen % 53, Kandemir ve ark.(2018) tarafından bildirilen % 58 değerlerinden düşük ancak, Khandoker ve ark. (2018) tarafından bildirilen % 10 değerinden yüksek bulunmuştur. Şami ırkı için bildirilen ikiz doğum oranı (%13) ise Heba ve ark. (2021) tarafından bildirilen % 6.78 değerinden yüksek ancak, Tatar ve ark. (2019), Dayoub ve ark.(2019), Keskin ve ark.(2016) ve Titi ve Avad, (2018) tarafından bildirilen % 41.73-%86.67 değer aralığından ise düşük bulunmuştur.

Yavru atma ve ölü doğum oranı

Saanen ve Şami ırklarında yavru atma+ölü doğum oranları gerek Halep ırkıdan gerekse Saanen*Halep melezlerinden yüksek bulunmuştur ($P<0.0565$). Yavru atma+ölü doğum oranları ise bazı literatürde (Khazaal, 2009; Tatar ve ark., 2019; Dayoub ve ark., 2019) bildirilen değer aralığında bulunurken, Al-Najjar ve ark. (2010) tarafından Şami ırkında bildirilen % 12 değerinden düşük bulunmuştur.

SONUÇ

Bu çalışmada, Halep, Saanen, Şami ve Saanen*Halep melezi keçilerin döl verim performansları incelenmiştir. Halep keçisi Avrupa orijinli keçi ırklarının aksine sıcak iklim şartlarına dayanıklı ve yüksek süt verimi ile karakterize bir keçi ırkıdır. Ayrıca, verimsiz düz ovalarda kısa bitki örtüsünden yeterli düzeyde faydalanabilmektedir. Halep ırkının, Türkiye’de yetiştirilmesinin en önemli avantajı özellikle Güneydoğu Anadolu, İç Anadolu ve Akdeniz bölgesindeki yüksek sıcaklık ve verimli olmayan meralardan koyuna göre daha iyi faydalanmasıdır. Ayrıca hasat sonrası anız alanlarını etkili bir şekilde değerlendirmektedir. Saanen keçileri ise, iç ve dış parazitlere ve salgın hastalıklara daha az

dayanıklı olup adaptasyon kabiliyeti daha düşüktür. Ele alınan döl verim özelliklerinde Halep keçileri Saanen keçileri kadar hatta daha üstün performansa sahip olmuşlardır. Saanen*Halep melezlerinin performansları ise saf ebeveyn ırklarından daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada Saanen*Halep melezleri F₁'lerin yansira çeşitli düzeylerde ve yönlerde geriye melezleri de içermektedir. Elde edilen veriler Halep ve Saanen*Halep melezi keçilerinin döl verim performanslarının daha yüksek olduğunu ve bölge şartları için daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır. Mevcut çalışmadan elde edilen veriler Halep ırkının yanı sıra, elde edilen bu melezi kombinasyonların kendi aralarında yetiştirilmesi ve belirlenecek kriterlere göre yapılacak seleksiyon ile bölgede yetiştirilmekte olan düşük verimli ırklar yerine ikame edilebilecek, daha verimli keçi genotiplerinin geliştirilebileceğini göstermektedir...

TEŞEKKÜR

Makale yazarları verilerin kullanımına izin veren MA-DO keçi üretim ve adaptasyon çiftliği yönetimine teşekkürü bir borç bilirler.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler. Makalenin yazımı ve bulguların yazımı sırasında verilerin yorumunu etkileyebilecek çıkar çatışması yoktur. Makalenin yazımı sırasında çıkar çatışmasına neden olabilecek herhangi bir finansal destek alınmamıştır.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Akçapınar H (1994). *Koyun Yetiştiriciliği*. Medisan Yayınevi, No:8, Ankara.
- Al-Najjar, K., Salhab, S., Al-Merestani, R., Kasem, R., Al-Azzawi, W., Dawa, M., ... & Saatci, M. (2010). Environmental factors affecting kid mortality in Shami goats. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 16(3), 431-435. <https://doi.org/10.9775/kvfd.2009.889>
- Anonim (2011). Deneysel ve Diğer Bilimsel Amaçlar İçin Kullanılan Hayvanların Refah ve Korunmasına Dair Yönetmelik. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111213-4.htm>. (Erişim tarihi: 15.09.2023).
- Anonim (2023). Tarım ve Orman Bakanlığı. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Kayıtları. (Erişim tarihi: 15.09.2023).
- Anonymous. (2023). Saanen Breeds. <https://breeds.okstate.edu/goats/saanen-goats.html>. (Accessed date: September 15, 2023).
- Constantinou, A., Louca, A., & Mavrogenis, A. P. (1981). The effect of the gene for polledness on conception rate and litter size in the Damascus goat. In *Annales de Génétique et de Sélection Animale*. 13(2), 111-118. <https://doi.org/10.1186/1297-9686-13-2-111>
- Dayoub, M., Babily, M., Mohammad, M., & Khnefis, A. (2019). The Economic Evaluation of Distribution Shami Goat Improved at Breeders In Syrian Arabic Republic. *Mesopotamia Journal of Agriculture*, 46(1), 23-33. <https://doi.org/10.33899/MAGRJ.2019.161413>
- Erten, Ö., & Yılmaz, O. (2013). Ekstansif koşullarda yetiştirilen Kıl keçilerinin döl ve süt verimi özelliklerinin araştırılması. *Yüzcüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 24(3), 105-107. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/yyuvfd/issue/13725/166100>
- Güney, O., Torun, O., Özuyanık O., & Darcan, N. (2006). Milk production, reproductive and growth performance of Damascus goats under northern Cyprus conditions. *Small Ruminant Research*, 65 (12), 176-179. <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2005.07.026>
- Heba, A. A. E. H., Metawi, H. R., Adenaike, A. S., Shimma, M. E. K., Anous, M. R., Sunday, O. P., & Khattab, A. S. (2021). Genetic parameters, phenotypic and genetic trends of litter size on different breeds of goats in Egypt. *Tropical Animal Health and Production*, 53(2), 286. <https://doi.org/10.1007/s11250-021-02721-3>
- Ince, D. (2010). Reproduction performance of Saanen goats raised under extensive conditions. *African Journal of Biotechnology*, 9(48), 8253-8256. <https://doi.org/10.5897/AJB10.1345>

- Kaçar, C., Zonturlu, A.K., Karapehlivan, M., Arı, U.Ç., Öğün, M., & Çitil M. (2010). The effects of Lcarnitine administration on energy metabolism in pregnant Halep (Damascus) goats. *Turk J Vet Anim Science*, 34(2), 163-71. <https://doi.org/10.3906/vet-0805-11>
- Kandemir, Ç., Taşkın, T., & Koşum, N. (2018). A Study on The Determination of Some Yield Traits of Saanen Goats in Intensive Conditions, *Hayvansal Üretim*, 59 (1), 41-49, <https://doi.org/10.29185/hayuretim.418385>
- Kasap, A., Mioč, B., Škorput, D., Pavić, V., & Antunović, Z. (2013). Estimation of genetic parameters and genetic trends for reproductive traits in Saanen goats. *Acta veterinaria*, 63(2-3), 269-277. <https://doi.org/10.2298/AVB1303269K>
- Kaymakçı, M. (2016). *Üreme Biyolojisi*. Ege Üniversitesi Yayınları, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 503.
- Keskin, M. (2000). *Hatay Bölgesinde Yoğun Yetiştirme Koşullarında Şam (Damascus) Keçilerinin Morfolojik Özellikleri ve Performanslarının Saptanması* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez no: 98217).
- Keskin, M., Gül, S., Can, E., & Gündüz, Z. (2016). Milk yield and reproductive traits of Shami and Kilis× Hair goat crossbred genotypes under semi-intensive conditions. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 56(1), 20-24.
- Keskin, M., ve S. Gül, 2006. Hatay ili keçi yetiştiriciliğinde Şam keçisi ve Türkiye için önemi. *Hasad Hayvancılık*, 255: 46-49.
- Khandoker, M. A. M. Y., Afini, N., & Azwan, A. (2018). Productive and reproductive performance of Saanen goat at Az-Zahra farm of Sandakan in Malaysia. *Bangladesh Journal of Animal Science*, 47(1), 1-12.
- Khazaal, K. (2009). Comparison of the performance of Shami (Damascus) and Saanen goats raised under similar environmental conditions in Lebanon. In : Papachristou T.G. (ed.), Parissi Z.M. (ed.), Ben Salem H. (ed.), Morand-Fehr P. (ed.). *Nutritional and foraging ecology of sheep and goats. Zaragoza : CIHEAM / FAO / NAGREF*, 2009. p. 379-385 (Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens; n. 85)
- Orhan, H., Efe, E., & Şahin, M. (2004). *SAS Yazılımı ile İstatistiksel Analizler*. Tuğra Ofset. Isparta
- Özcan, L. ve Güney, O. (1983). Damascus Keçilerinin Çukurova Bölgesi Koşullarında Verimleri Üzerine Bir Araştırma. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yılığ*, 14(1), 12-27.
- SAS (1999). SAS Institute Inc., SAS OnlineDoc®, Version 8, Cary, NC, USA.
- Sen, U., & Önder, H. (2016). The effect of estrus synchronization programmes on parturition time and some reproductive characteristics of Saanen goats. *Journal of Applied Animal Research*, 44(1), 376-379. <https://doi.org/10.1080/09712119.2015.1091348>
- Tatar, A. M., Tuncer, S. S., & Şireli, H. D. (2019). Comparison of yield characteristics of Damascus and Kilis goats in dry climatic conditions. *Austral Journal of Veterinary Sciences*, 51(2), 61-66. <http://dx.doi.org/10.4067/S0719-81322019000200061>
- Teke, B., Akdağ, F., & Arslan, S. (2011). Halk elinde yetiştirilen Saanen keçilerinde bazı dölverimi, büyüme ve davranış özellikleri. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 37(1), 1-8.
- Titli, H. H., & Awad, R. (2018). Effect of dietary fat supplementation on reproductive performance of goats. *Animal Reproduction (AR)*, 4(1), 23-30.
- Tölü, C. 2009. *Farklı Keçi Genotiplerinde Davranış, Sağlık Ve Performans Özellikleri Üzerine Araştırmalar* (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Ana Bilim Dalı, Çanakkale.
- Tölü, C., & Savaş, T. (2010). Gökçeada, Malta ve Türk Saanen keçi genotiplerinin döl verim özellikleri bakımından karşılaştırılması. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7(2), 113-121. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/jotaf/issue/19045/201434>
- Yılmaz, İ., & Can A (2022). Milk Yield, Fertility, Udder Characteristics, and Raw Milk Somatic Cell Count of the Damascus Goats Reared in Iğdır Conditions. *Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi*, 8(2), 358 - 367. <https://doi.org/10.24180/ijaws.1090613>.

Some General Comments on The Results For Sheep Breeding Researches at Atatürk University Farm

Yusuf VANLI¹, Ali KAYGISIZ^{2*}

Highlights:

- Crossbreeding
- Morkaraman
- Merino

Keywords:

- Live body weight
 - Milk yield
 - Fleece traits
- Reproductive traits

ABSTRACT:

This article puts forward to brief comparative results of three unpressed doctorate thesis relating to the investigation on Merino, Morkaraman and their crosses which were maintained in Ataturk University farm, Erzurum. It contains; (i) General aspects of sheep population in Türkiye for both pure and crossbred genotypes relating to domestic and improved sheep breeds were summarized, (ii) The aims of research projects which were undertaken in Ataturk University farm were outlined, (iii) The effects of environmental factors such as year, age of ewe, breeding systems, birth status and sex relating productive and reproductive traits depended on data collected from Merino, Morkaraman and their crossbred sheep flocks were analyzed, (iv) Genetic parameters as heritability, repeatability and correlation estimates for the characteristics studied have been calculated from data adjusted for the effects of statistically significant environmental factors, (v) It was concluded that it can be possible to developed a more productive type of sheep for the establishment of a new Morkaraman flock in the area, by mating inter se of the members of a combination of the genotypic groups and applying a selection program for the criterions aimed.

¹Yusuf VANLI ([Orcid ID: 0000-0002-0001-9874](https://orcid.org/0000-0002-0001-9874)), Tekirdağ Namık Kemal University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Tekirdağ, Türkiye

²Ali KAYGISIZ ([Orcid ID: 0000-0002-5302-2735](https://orcid.org/0000-0002-5302-2735)), Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Kahramanmaraş, Türkiye

***Corresponding Author:** Ali KAYGISIZ, e-mail: alikaygisiz@ksu.edu.tr

INTRODUCTION

There are 44.7 million breeds of sheep in Türkiye according to novel data (TUIK, 2022). A great majority of the sheep population consist of native breeds, but only a small percentage of the sheep is Merino and crosses. The approximate ratio of the native breeds within the total population and their geographic distribution to the Anatolian regions are as follow: 44% Akkaraman (Middle Anatolia), 22% Morkaraman (East Anatolia), 12% Dağlıç (West and Middle Anatolia), 4% İvesi (South Anatolia), 6% Kıvrıcık (Aegean and Marmara region), 3% Karayaka (Black-sea region), 3% Turkish Merino (Marmara and Middle Anatolia), and 6% Sakız, Herik, Tuj and Hemşin (different regions of Anatolia).

The yield gained per animal is not at a reasonable level, even though Türkiye has a significant number of sheep compared to other countries in the World. The sheep breeds do not perform well due to poor environmental conditions and insufficient genetic quality. However, native sheep breeds still meet the domestic demand for mutton, milk, and carpet fibres. The manufacturing industry relies on imported fine wool to meet its needs. Merinos and their crosses produce only a small amount of high quality wool. While sheep have been bred in Anatolia for perhaps hundreds of years, scientific breeding practices began in the early 20th century.

The goal of sheep breeding was to enhance the quantity and quality of wool, meat, milk and reproductive performance per animal (Filya et al., 1995; Sönmez et al., 2009).

Morkaraman is dominant sheep breed of eastern Anatolia. The sheep population have reached their weak present performance by long-term ordinary selection. This breed has a long fat tail (6-8 kg). Milking of ewes is a common practice on all kinds of privately owned family farms and the sheep are also valuable as a source of meat. Sheep producers can earn a considerable amount of income by selling weaners or 6-8 months of old lambs. An investigation (Karataş, 1973) indicated that the contribution of production characteristics to the total income in Merino and Morkaraman breeds were 21% and 7% (greasy fleece weight), 14% and 22 (milk yield), 65% and 71% (lambs sold as weaners), respectively.

In sheep breeding, selection takes longer to obtain results due to the high number of characteristics (Taşkın et al., 1999), and the low-medium degree of heritability of characteristics (Taşkın et al., 2012). Since selection is limited in terms of genetic progress (Kaymakçı and Taşkın, 2008), crossbreeding studies have gained importance (Altın et al., 2005). As selection is limited in terms of genetic progress, crossbreeding studies have become increasingly important. However, if the gain is increased, it is claimed that the crossbreeding of domestic breeds with Merino breeds may provide a better superiority compared to other crossbreeds (Üçtepe, 2016).

Several research projects have been carried out to improve the productive characteristics of the Morkaraman and Merino sheep breeds and their crosses in the University farm (Köprücü, 1974; Özsoy 1974; Vanlı, 1974). It would be desirable to produce new hybrid types of sheep to satisfy the demand for animal products particularly in Eastern Türkiye. Alternative dual-purpose types of sheep could be built up with respect to the characteristics outlined below: (i) milk for cheese production, (ii) wool for the textile industry, (iii) wool for carpet manufacturing, (iv) high reproduction rate for meat production.

In the past, some researches relating three doctorate thesis have been done on the inheritance of some economically important production characteristics in both Merino and Morkaraman breeds (Özsoy and Vanlı, 1985). The effects of environmental factors on production traits have been analysed and their genetic parameters have been estimated. The predicted parameters of the traits have been

taken as a guide for constructing a proper breeding plan for the flock. The comparative results obtained from the three researches will be presented here briefly.

MATERIALS AND METHODS

Atatürk University Farm

The University farm is located in Erzurum on a highland plateau, situated at an elevation of 1,867 meters above sea level in eastern Türkiye (39°54'47"N-41°13'20"E). A very harsh climatic condition with an extremely cold and snowy winter have been practiced in this region. Dryland farming is applied typically for production of grain and livestock. The area has extensive pastures of good quality which are cut for hay production. The pasture production is at its best quality during spring and early summer. The feeding and management conditions of the herds are given by Vanlı (1974).

All animals are pedigreed and random mating is practiced within the flocks. No selection has been applied either for purebred or crossbred animals. Each of the flocks is a closed to outside introductions, maintaining a self-contained breeding population.

An open-shed system is used for the accommodation of animals. Feeding primarily relies on natural pasture resources. During the summer, sheep graze on pasture, in winter they are occasionally fed hay with mixed some grain for supplemental nutrition. Ewes are regularly milked for cheese processing.

Data were collected from productive and reproductive traits of Merinos, Morkaraman and their crossbred ewes.

Statistical analysis

The effects of some environmental factors on productive traits have been analysed for Merino and Morkaraman and crossbred mature ewes using linear mathematical models by the method of least-squares given by Harvey (1977). Models assumed for statistical analysis were,

$$Y_{ijk} = \mu + a_i + b_j + (ab)_{ij} + e_{ijk}$$

for fleece and milk characteristics, and

$$Y_{ijklmn} = \mu + a_i + b_j + c_k + d_l + f_m + e_{ijklmn}$$

for reproductive traits. Where, Y_{ijk} , or Y_{ijklmn} = yield traits observations, μ = the population mean, a_i = the effect of year, b_j = the effect of age of ewes, c_k = effect of breeding system, d_l = the effect of birth status, f_m = the effect of sex of lamb, e_{ijklmn} = normal, independent, random error. Harvey's poked computer program (Harvey, 1977) was used for statistical analysis. Also, Duncan's multiple range test (Duncan, 1955) was used for the difference classes.

RESULTS AND DISCUSSION

Merino and Morkaraman Purebreeds

The least-square means of the characteristics of Merino, Morkaraman and their crosses are shown in Table 1 (Köprücü, 1974; Özsoy, 1974; Vanlı, 1974). It is clear that the yields of Merino ewes are not as compared with the other Merinos throughout the world. Merino has strong but limited wool yield, and its reproductive ability is not sufficient. Nevertheless, they exhibited a reasonable body size under farm conditions. The possible reasons why Turkish Merinos perform less well than other Merino breeds could be due to following factors: (i) keeping animals under highland conditions, (ii) no selection practices for the characteristics, (iii) milking of the ewes on the farms.

The means of Morkaraman traits indicate that Morkaraman is a typical indigenous sheep breeds. All its production characteristics, except body weight at shearing, are low in values. It should be pointed out that the long tail makes a significant contribution to body weight.

Table 1. Least-Squares means for some production characteristics of pure Merino and Morkaraman ewes

Characteristics	Merinos	Morkaraman
Greasy fleece weight (g)	2912±36	1428±22
Clean fleece weight (g)	1729±27	984±16
Fibre diameter (Micron)	23.2±0.2	---
Staple length (mm)	51.5±0.9	117±1.3
Body weight at shearing (kg)	56.7±0.4	53.6±3.1
Lactation milk yield (ml)	-	79354±1698
Maximum milk yield (ml)	-	1072±18
Average milk yield (ml)	-	560±9
Butter fat yield (g)	-	4067±112
Lactation period (day)	-	140±1.4
E _{CEJ} (%)	90.0±1.1	83.9±1.2
L _{BEL} (%)	125.3±1.1	113.2±1.3
L _{WLB} (%)	84.8±0.8	94.1±1.0
L _{WEJ} (%)	96.6±1.7	91.2±1.9

E_{CEJ} (%) = Percentage of ewes conceived per ewe joined, L_{BEL} (%) = Percentage of lambs born per ewe lambing, L_{WLB} (%) = Percentage of lambs weaned per lamb born., L_{WEJ} (%) = Percentage of lambs weaned per ewe joined.

It is also important to note that number of lambs weaned per lamb born of Morkaraman flock is slightly better than the same ratio in Merino flock, and Morkaraman lambs have a better survival rate. The adaptation of Merino ewes to eastern Anatolian condition with respect to reproductive performance is sufficient enough. However, it is not considered that Merino ewes have much more superiority for reproduction traits to Morkaraman ewes.

The analysis of variance and the variance component estimates of the mean squares for the traits of Morkaraman and Merinos ewes were summarized in Tables 2-3.

Table 2. Source of variation and estimates of variance components for some reproductive characteristics of Merino and Morkaraman ewes (%)

Source of variation	E _{CPJ}	L _{BEL}	L _{WLB}	L _{WEJ}
Year	1.09**	1.77**	3.63**	4.60**
Age	0.00	9.12**	0.64**	4.64**
Breeding system	1.27**	2.97	3.81**	0.15**
Birth status			0.81**	
Sex			0.75**	
All factors	2.36	13.86	9.64	9.39
Error	97.64	96.14	90.36	90.61

*P<0.05, **P<0.01

Table 3. Source of variation and estimates of variance components for some production characteristics of Merino and Morkaraman ewes

Source of variation	Year		Age		Year*Age		All factors		Errors	
	MM	KK	MM	KK	MM	KK	MM	KK	MM	KK
Breeding systems										
Greasy fleece weight	0.12**		0.16**				0.28		0.72	
Clean fleece weight	0.36**		0.21**		0.02*		0.59		0.41	
Fibre diameter	0.26		0.17**		0.01		0.44		0.56	
Staple length	0.29**	0.07**	0.17**	0.02*	0.01		0.47	0.09	0.53	0.91
Body weight			0.29**	0.09	0.01	0.08**	0.30	0.17	0.70	0.83
Milk yield		0.09*		0.05		0.03*		0.17		0.83
Maximum milk yield		-		0.10		0.04**		0.14		0.86
Average milk yield		0.14*		0.06		0.04**		0.24		0.76
Butter fat yield		0.10**		0.04**		0.02		0.16		0.84
Lactation period		0.45**						0.45		0.55

*P<0.05, **P<0.01, MM = Merino, KK = Morkaraman

These results showed that the effect due to the non-measurable factors have contributed significantly higher to phenotypic variation for the traits studied in both Merinos and Morkaraman flocks. Greasy and clean fleece weights of Morkaraman ewes were not influenced by these environmental factors. For Morkaraman flock, the variation due to the year x age interaction in the total variation of the traits seemed small, although its effect was statistically significant. On the other

hand, the value of level of sensitivity to the environment of production characteristics were higher in Merino flock. In general, these environmental factors have caused less variation in Morkaraman ewes than in the Merino flocks. This is quite reasonable, because of the production level of Morkaraman ewes and their ability to adapt to particular environment. Furthermore, it is well known that highly productive animals are more sensitive to the environmental changes than the less nonsensitive ones.

Merino x Morkaraman crossbreds

The analysis of variance and the variance component estimates of the mean squares for productive and reproductive traits of Merino, Morkaraman and their crosses were summarized in Tables 4, 5, 6, 7.

Table 4. Reproductive traits of ewes

Genotype	N	Per ewe mated			Per ewe lambing		
		Ewes lambing	Lambs born	Number of lambs weaned	N	Lambs born	Number of lambs weaned
Morkaraman(K)	1252	0.83±0.01 ^c	0.92±0.02 ^c	0.86±0.02	1055	1.11±0.02 ^d	1.03±0.02 ^c
Merino (M)	952	0.87±0.01 ^{abc}	1.14±0.02 ^a	0.96±0.02	816	1.31±0.02 ^a	1.10±0.02 ^{abc}
KM/MK	582	0.91±0.02 ^{ab}	1.10±0.03 ^{ab}	1.02±0.03	528	1.22±0.02 ^{bc}	1.13±0.02 ^{ab}

a, b, c,d : Means with different superscript are statistically significant.

Table 5. Fleecce and body weight at shearing

Genotype	N	Greasy fleece weight	Body weight
Morkaraman(K)	1043	1.85±0.02a	60.50±0.22a
Merinos (M)	767	3.02±0.03b	60.0±0.25a
KM/MK	520	2.90±0.03c	65.7±0.30b

a, b, c : Means with different superscript are statistically significant.

Table 6. Milk traits

Genotype	N	Lactation length	Lactation milk yield
Morkaraman(K)	125	141±2.6a	81.4±2.9a
Merino (M)	50	109±3.9b	65.5±4.3b
KM/MK	82	135±2.9a	74.7±3.2ab

a, b : Means with different superscript are statistically significant.

Table 7. Weight of lambs taken at different times

Genotype	N	Weaning weight	N	Weight at shearing
Morkaraman(K)	632	20.5±0.17	260	50.5±0.45
Merino (M)	700	18.4±0.17	218	47.0±0.46
KM	162	20.6±0.31	62	55.0±0.70
MK	137	22.6±0.36	63	54.9±0.73

The production levels of traits yielded by the crosses between Merino and Morkaraman pure breeds of ewes, except milk production, were higher than pure Morkaraman sheep (Özsoy and Vanlı, 1985). Trait such as number of ewes lambing, number of lambs born and number of lambs weaned per ewe mated for ♂ Morkaraman*Merinos ♀ (KM) and ♂ Merinos*Morkaraman ♀ (MK) crosses had 0.08, 0.18 and 0.16 more values than the figures given for purebred Morkaraman ewes, respectively. At the same time, KM/MK crosses showed 0.11 and 0.10 more performance than pure Morkaraman ewes with respect to the number of lambs and number of lambs weaned per ewe lambing, respectively.

Like the production traits of ewes, KM/MK crossbred lambs performed higher means than Morkaraman lambs for both weaning weight and body weight at shearing time (Özsoy, 1982).

Fleece yield characteristics

In this study, the greasy and clean fleece weights obtained from both pure breeds and KM and MK crosses, fall considerably below the reported value of 6.36 kg for the initial greasy fleece weight in Karacabey Merinos (Özcan et al., 2004) and also are comparable to the figures of 2.84 kg reported

by Dellal et al. (2000) for Anatolian Merinos and 2.76 kg reported by Düzgüneş and Pekel (1968) for Malya breed without significant deviation are lower than the 3.57 value reported for Anatolian Merinos by Tuncer and Cengiz (2018), exceeds the reported values of 2.364 (Çolakoğlu and Özbeyaz, 1999) and 1.47-1.71 kg (Anonim, 1996) for Malya breed.

Milk yield traits

Morkaraman sheep breed is highly suited for enduring long, harsh winter seasons and periods of malnourishment in eastern Anatolia, while also exhibiting exceptional meat production. In addition to this, in all provinces where Morkaraman sheep are raised, their milk is used to produce cheese, butter, and dairy products such as yogurt. This study showed that Morkaraman breed has a lactation milk yield ranging between 79.4-81.4 kg, while Merinos breed yields 65.5 kg and their crosses yield 74.7 kg and also the lactation periods for each breed are 141, 109 and 135 days, respectively. The lactation milk yield values given by Özyürek (2020) and Dayıoğlu et al. (1995) in Erzurum province from Morkaraman breed was higher than the values by Küçük et al.(2000) in Van province. However, it was lower than the value reported by Kırmızıbayrak et al.(2005), longer than 88.9 days reported by Özyürek (2020), shorter than 152 days reported by Küçük et al.(2000) and 152.9 day reported by Dayıoğlu et al.(1995). The milk yield and lactation duration values obtained from crosses between Merino and Morkaraman sheep are found to be lower than the 99 kg and 141 day values previously reported by Yılmaz and Altunel (2013) for Turkish Merinos.

Live weight

Weaning and post-shearing body weights for pure breeds and crossbreeds in Karacabey Merinos (Özcan et al., 2004) are lower than those reported, but higher than those reported by Aktaş et al.(2016) central Anatolian Merinos. An attempt is made to integrate meat yield and fleece characteristics of Merino breed with the adaptive features of local breeds through crossbreeding. In general, it is understood that fleece yields and body weights of Merino*Morkaraman crosses obtained in this study are at the same level with those of domestic breeds containing Merinos genotype improved in Türkiye.

Fertility

While the number of ewes lambing per ewe mated and the number of lambs born per ewe mated in Morkaraman are lower than the values reported by Laçın and Aksoy (2003) in Kars province, the number of ewes lambing, lambs born and lambs weaned per ewe mated in crossbred genotypes are found to be very close to the values reported for central Anatolian Merinos (Savaş et al., 2020; Kırbaş et al., 2022), but lower than the values reported for Karacabey Merinos (Ekiz et al. 2005). On the other hand, the number of lambs born and the number of lambs weaned per ewe lambing are found to be higher in the Konya Merino flock than those obtained in crossbred genotypes in that study (Ünal, 1998). In comparison with Malya breed, the number of ewes lambing per ewe mated and the number of lambs born and lambs weaned per ewe lambing were higher than the results of that study (Çolakoğlu and Özbey, 1999; Güney, 1971).

Genetic parameters

Genetic parameters are shown in Table 8, 9 and 10. The heritability, repeatability, phenotypic and genetic correlation estimates for the characteristics have been calculated by using the data adjusted for statistically significant environmental factors.

Some General Comments on The Results For Sheep Breeding Researches at Atatürk University Farm

Table 8. Heritabilities on diagonal, genetic correlation below diagonal and phenotypic correlations above diagonal for some production characteristics of Merino ewes

	GFW	CFW	FD	SL	BW	E_{CEJ}	L_{BEL}	L_{WLB}
Greasy fleece weight(GFW)	0.58±0.18	0.85±0.02	0.24±0.04	0.43±0.04	0.12±0.06			
Clean fleece weight (CFW)	0.89±0.04	0.38±0.15	0.21±0.04	0.46±0.04	0.04±0.06			
Fibre diameter (FD)	0.43±0.24	0.65±0.34	0.13±0.10	0.19±0.04	0.07±0.06			
Staple length (SL)	0.68±0.10	0.59±0.18	0.18±0.38	0.45±0.16	-0.02±0.06			
Body weight (BW)	0.10±0.05	0.14±0.07	0.09±0.69	-0.10±0.05	0.11±0.12			
E _{CEJ}						-0.071±0.053		
L _{BEL}							0.126±0.024	
L _{WLB}								0.047±0.029

Table 9. Heritabilities on diagonal, genetic correlation below diagonal and phenotypic correlations above diagonal for some production characteristics of Morkaraman

	GFW	CFW	FD	SL	BW	MY	MMY	AMY	BFY	LP
Greasy fleece weight(GFW)	0.30±0.17	0.93±0.06	--	0.25±0.05	0.10±0.05					
Clean fleece weight (CFW)	1.59±0.88	0.35±0.20		0.25±0.05	0.13±0.05	-0.14±0.04				
Fibre diameter (FD)	--	--	--							
Staple length (SL)	0.09±0.54	0.05±0.53		0.25±0.16	-0.06±0.05	-0.12±0.04				
Body weight (BW)	-0.61±0.36	-0.95±0.61		0.28±0.50	0.26±0.16	-0.01±0.04				
Milk yield (MY)	0.94±0.61	1.36±0.42		0.58±0.32	0.19±0.49	0.29±0.19			0.93±0.05	0.68±0.04
Maximum milk yield (MMY)							0.29±0.19			
Average milk yield (AMY)								0.27±0.18		
Butter fat yield (BFY)						0.96±0.30			0.35±0.21	
Lactation period (LP)						1.38±0.69				0.03±0.08

Heritability and genetic correlation estimates were obtained by paternal half-sib correlation (Table 8-9) and an intra-class correlation method was used for estimating the repeatability of estimates (Table 10). One can conclude that greasy fleece weight, clean fleece weight and staple length are moderately heritable characteristics in Merino population. But this is not true for fibre diameter and body weight at shearing. Meanwhile, in addition to heritability and repeatability estimates, taking genetic and phenotypic correlations among the traits into consideration, one could explore an effective breeding plan for the selection on greasy fleece weight recorded at first shearing.

Table 10. Repeatability estimates for some production characteristics of Merino and Morkaraman ewes

Characteristics	Repeatability	
	Merino	Morkaraman
Greasy fleece weight	0.63±0.05	0.52±0.04
Clean fleece weight	0.59±0.05	0.40±0.05
Fibre diameter	0.31±0.07	
Staple length	0.41±0.06	0.56±0.04
Body weight	0.62±0.05	0.64±0.04
Milk yield		0.73±0.04
Maximum daily milk yield		0.40±0.06
Average daily milk yield		0.47±0.05
Butter fat yield		0.75±0.03
Lactation period		0.47±0.05
E _{CEJ}		
L _{BEL}	0.098±0.053	0.103±0.032

For the reproduction traits, rams could be selected depending on the first two or three production records of their progeny with respect to number of lambs born per ewe lambing and these rams could be evaluated by their progeny or by their progeny production. Also, a selection plan can be applied for production and reproduction traits and a small increase might be expected for the traits considered in the selection of Merino flock.

On the other hand, the estimates of the heritabilities, except for greasy and clean fleece weights, of the other traits in Morkaraman sheep may be accepted low in values. Even if a moderate advance could be gained from selection practices, because of the phenotypic means for greasy and clean fleece weight are low, it can not be expected to obtain an adequate advance from selection practices for the mean of the next generation. Therefore, it is not convenient to apply a selection practice for such traits in pure Morkaraman ewes in near future.

CONCLUSION

Consequently, it could be concluded that the pure Merino and Morkaraman sheep breeds have not demonstrated satisfactory performance under the environmental conditions of eastern Anatolia. Nevertheless, it has been observed that certain genotypes and crossbred offspring, resulting from the crossbreeding of Merino with the native Morkaraman sheep breed have exhibited a higher potential for meat and satisfactory production traits, particularly in eastern Anatolia.

In the eastern part of Türkiye, some researchers have highlighted that crossbred genotypes resulting from Merino*Morkaraman crossing exhibit better performance than native pure Morkaraman, especially concerning the considered characteristics.

It also appears possible to enhance sheep productivity by establishing a new Morkaraman flock through the controlled mating of the members from a combination of these crosses. Implementing a selection program for specific criteria can further contribute to this development.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish Allah's mercy to Dr. Erdal Köprücü and Prof.Dr. Mustafa K. Özsoy, who were a pioneers in the planning of this study and whom we lost due to a tragic accident or illness.

Conflict of Interest

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

Author's Contributions

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

REFERENCES

- Aktaş A., Dursun, Ş., Halıcı, İ., Demirci, U., Akil, K., & Büyükbaş, I (2016). Mature Live Weights and Some Reproductive Characteristics of Orta Anadolu Merinosu Sheep under Breeder Conditions. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 13(3), 13 - 19.
- Altın, T., Karaca, O., Cemal, İ., Yılmaz, M., & Yılmaz O. (2005). The Fattening and Carcass Characteristics of Kıvrıkcık and Karya Lambs. *Animal Production*, 46(1), 19-29.
- Anonim, (1996). T.İ.G.E.M, Malya Tarım İşletmesi Müdürlüğü Kayıtları. Boztepe -Kırşehir.
- Çolakoğlu, N., & Özbeyaz, C. (1999). Comparison of Some Production Traits in Malya and Akkaraman Sheep. *Turkish Journal of Veterinary Animal Sciences*, 23, 351-360.
- Dayıoğlu, H., Doğru, Ü., & Esenboğa, N (1995). *Süt Protein Tipleri İle Koyunların Laktasyon Özellikleri ve Kuzuların Büyüme Karakteristikleri Arasındaki İlişkiler*. TUBİTAK VHAG-1030 nolu proje kesin raporu.

- Dellal, G., Söylemezoğlu, F., Etikan, S., & Erdoğan, Z (2000). Investigation of Some Physical and Morphological Characteristics of Wool of Malya Sheep. *Journal of Agricultural Sciences*, 6(02), 48-53.
- Duncan, D. B., (1955). Multiple range and multiple F test. *Biometrics*, 11(1), 1-42. <https://doi.org/10.2307/3001478>.
- Düzgüneş, O & Pekel, E. (1968). Orta Anadolu şartlarında Çeşitli Merinos x Akkaraman Melezlerinin Verimle İlgili Özellikleri Üzerinde Mukayeseli Araştırmalar. *Ank. Üniv. Ziraat Fakültesi Yayınları*: 312, 1968; Ankara.
- Ekiz, B., Özcan, M., Yılmaz, A., & Ceyhan, A. 2005. Türk Merinoslarında (Karacabey Merinosu) Koyun Verimliliği Özelliklerine Ait Fenotipik ve Genetik Parametre Tahminleri. *Turk J Vet Anim Sci* 29 (2), 557-564.
- Filya, İ., Ak, İ., Karabulut, A., Koyuncu, M., & Akgündüz, V. (1995). Determining of Fattening Performance of Mutton Breed*Merino Crossbred (F₁) Lambs. *Uludağ Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 11 (1), 155-164.
- Güney, O (1971). Malya ve Anadolu Merinoslarının Normal Bakım ve Yemleme Şartlarında Mukayesesi. Çayır-Mera ve Zootekni Araş. Enst. Yayın No: 17, 1971; Ankara
- Harvey, W. R. (1977). User's guide for LSML76: Mixed model least-squares and maximum likelihood computer program. Ohio State University.
- Karataş, Ş. (1973). *Comparison of Merino*Morkaraman Genotypes for Some Traits*. Atatürk University Agriculture Faculty, TÜBİTAK VHAG-23/51 d Project Final Report, Erzurum
- Kaymakçı, M., & Taşkın, T. (2008). Sheep Crossbreeding Studies in Türkiye. *Hayvansal Üretim*, 49(2), 43-51.
- Kırbaş M, Bülbül B, & Kal, Y., (2022). Some reproductive traits in central Anatolian merino sheep under breeder conditions. *Journal of Advances in Vetbio Science and Techniques*, 7(1), 14 - 18. [10.31797/vetbio.1018631](https://doi.org/10.31797/vetbio.1018631)
- Kırmızıbayrak, T., Aksoy, A., Saatçı, M., & Tilki, M (2005). Tuj ve Morkaraman Koyunların Süt Verimi ve Meme Özellikleri İle Bu Özellikler Arasındaki İlişkiler. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 11(1), 11 - 15.
- Köprücü, E. (1974). *The Estimation of Reproduction Traits of Atatürk University Merino and Morkaraman Flock*. (Unpressed Doctoral Thesis). Atatürk University Agriculture Faculty Animal Science Department, Erzurum.
- Küçük, M., Öztürk, Y., & Bayram, D (2000). Yarı-entansif şartlarda Hamdani, Karagül ve Morkaraman koyunlarının süt verimi özelliklerinin karşılaştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 11(1), 44 - 48.
- Lacin, E, & Aksoy, A.R. (2003). Kars Bölgesinde Yetiştirilen Morkaraman ve Tuj Koyunlarının Döl Verimi Özelliklerinin Karşılaştırılması. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 9(1), 5 - 7.
- Özcan, M., Yılmaz, A., Ekiz, B., & Ceyhan, A (2004). The Effects of Some Environmental Factors Affecting on The Growth And Greasy Fleece Yield at First Shearing of Turkish Merino (Karacabey Merino) Lambs. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 30(2), 159 - 167.
- Özsoy, M.K. (1974). *The Estimation of Some Parameters Wool Traits of Atatürk University Merino Flock*. (Unpressed Doctoral Thesis). Atatürk University Agriculture Faculty Animal Science Department, Erzurum.
- Özsoy, M.K., & Vanlı, Y (1985). *Merinos, Morkaraman ve İvesi ırkları ile bunların iki-ırk melezlerinin koyun verim özellikleri bakımından değerlendirilmesi*. Atatürk University Agriculture Faculty, TÜBİTAK VHAG-626. Project Final Report, Erzurum
- Özsoy, M.K., (1982). *Merinos x Morkaraman x İvesi üçlü melez kuzuların verim özellikleri üzerine karşılaştırmalı araştırma*. Atatürk University Agriculture Faculty, TÜBİTAK VHAG-300. Project Final Report, Erzurum
- Özyürek, S (2020). Investigation of Relationship between Udder Morphology, Lactation Traits and Milk Components in Morkaraman and Awassi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(1), 268 - 274. [10.17714/gumusfenbil.630056](https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.630056)

- Savaş, İ., Yılmaz, İ & Yanar, M (2020). Some Reproductive Traits of Morkaraman Sheep Breeds Raised in Semi Nomadic Livestock Activities. *International Journal of Agriculture and Wildlife Science*, 6(1), 100 - 107. 10.24180/ijaws.637369
- Sönmez, R., Kaymakçı, M., Eliçin, A., Tuncel, E., Wassmuth, R., & Taşkın, T. (2009). Improvement Studies in Türkiye Sheep Husbandry. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 23(2), 43-65. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/ziraatuludag/issue/16754/174183>
- Taşkın, T., Özder, M., Atıl, H., & Kaymakçı, M., (1999). Suffolk X B.Leicester X Merinos Melezi Kuzularda Besi ve Karkas Özellikleri Arasındaki Fenotipik Korelasyonlar. *Tr. J. Veterinary And Animal Sciences*. 23 (1), 203-208.
- Taşkın., T., Kaymakçı, M., Sönmez, R., Yılmaz, M., & Bardakçioğlu, E., (2012). Genetic and Non-Genetic Parameter Estimates For Growth Traits Of Sonmez Lambs. *Veterinarija Ir Zootechnika (Vet Med Zoot)*. 60(82), 79-83.
- TUİK (2022). Animal Production Statistics, 2022. TUİK Newsletter 09 February 2023. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Hayvansal-Uretim-Istatistikleri-2022-49682>
- Tuncer, S., & Cengiz, F (2018). Fleece Yield and Characteristics in White karaman, Anatolian Merino, Ile de France X White Karaman (G₁) and Ile de France X Anatolian Merino (G₁) Crossbreds. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences*. 28(3), 353 - 357. 10.29133/yyutbd.419370
- Üçtepe, A (2016). Quantitative Consideration of Cross Breeding Studies Conducted in Turkey to Improve Fattening Features in Sheep. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 13(2), 75 - 84.
- Ünal, N. (1998). *Orta Anadolu Merinoslarında Önemli Verim Özellikleri Ve Bunların Geliştirilmesi İçin Bir Seleksiyon İndeksinin Hesaplanması*. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, (basılmamış doktora tezi)
- Vanlı, Y. (1974). *Genetic and Phenotypic Parameters for Fleece and Milk Characteristics in Atatürk University Morkaraman Flock*. (Unpressed Doctoral Thesis). Atatürk University Agriculture Faculty Animal Science Department, Erzurum.
- Yılmaz, A., & Altinel, A. (2013). The effects of some environmental factors affecting on the milk production and growth characteristics of the German Black-Headed Mutton x F j (Chios x Kıvrıcık) crossbreds in comparison with Kıvrıcık and Turkish Merinos. *J. Fac. Vet. Med. Istanbul Univ*, 29(2), 259-266..