

BOR

DERGİSİ
JOURNAL OF

BORON

CILT/VOL

09

SAY/ISSUE

01

YIL/YEAR

20

24





BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

CİLT VOL 09 SAYI ISSUE 01 YIL YEAR 2024

**Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Adına İmtiyaz Sahibi
Owner on Behalf of Turkish Energy, Nuclear and Mining Research Authority (TENMAK)
Başkan/President**

Dr. Abdulkadir Balıkcı (Ankara, Türkiye)

Baş Editör/Editor in Chief

Dr. Zafer Evis (Ankara, Türkiye)

Editörler/Editors

Dr. Abdulkadir Yörükoğlu (Ankara, Türkiye)

Dr. Bengi Yılmaz (İstanbul, Türkiye)

DANIŞMA KURULU

ADVISORY BOARD

Dr. Ali Çırpan (Ankara, Türkiye)

Dr. Ammar Alshemary (Wenzhou, Çin)

Dr. Arun Chattopadhyay (Pittsburgh, ABD)

Dr. Atakan Peker (Washington, ABD)

Dr. Ayşen Tezcaner (Ankara, Türkiye)

Dr. Çetin Çakanyıldırım (Çorum, Türkiye)

Dr. Dursun Ali Köse (Çorum, Türkiye)

Dr. Duygu Ağaoğulları (İstanbul, Türkiye)

Dr. Emin Bayraktar (Paris, Fransa)

Dr. Erol Pehlivan (Konya, Türkiye)

Dr. Fatih Akkurt (Ankara, Türkiye)

Dr. Gülay Özkan (Ankara, Türkiye)

Dr. Hatem Akbulut (Sakarya, Türkiye)

Dr. Hüseyin Çelikkhan (Ankara, Türkiye)

Dr. İhsan Efeoğlu (Erzurum, Türkiye)

Dr. İsmail Çakmak (İstanbul, Türkiye)

Dr. Jamal Y. Sheikh-Ahmad (Boston, ABD)

Dr. Juri Grin (Dresden, Almanya)

Dr. Mehmet Suat Somer (İstanbul, Türkiye)

Dr. Metin Gürü (Ankara, Türkiye)

Dr. Nalan Kabay (İzmir, Türkiye)

Dr. Nuran Ay (Eskişehir, Türkiye)

Dr. Olcay Şendil (Ankara, Türkiye)

Dr. Onuralp Yücel (İstanbul, Türkiye)

Dr. Osman Okur (Kocaeli, Türkiye)

Dr. Rifaqat Hussain (Islamabad, Pakistan)

Dr. Rasim Yarım (Friedrichshafen, Almanya)

Dr. Raşit Koç (Illinois, ABD)

Dr. Sait Gezgın (Konya, Türkiye)

Dr. Şafak Gökhan Özkan (İstanbul, Türkiye)

Dr. Taner Yıldırım (Maryland, ABD)

Derya Maraşlıoğlu (Ankara, Türkiye)

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

Manager of Publication

Dr. Serap Topsoy Kolkusa

Yayıncı/Publisher

TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü

Yayın İdare Adresi/Address of Publication Manager

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok,

Ankara, 06530, Türkiye

Tel: (0312) 201 36 00

Fax: (0312) 219 80 55

E-posta: journalofboron@tenmak.gov.tr

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

Editöryal Teknik Personel

Editorial Technical Staff

Dr. Abdulkadir Solak

Ayça Karamustafaoğlu

İmdat Emirhan Özcan

Sema Akbaba

Sinem Erdemir Guran

Yayın Türü/Type of Publication: Yaygın süreli yayın

Yayın Aralığı/Range of Publication: 3 Aylık

Yayın Tarihi/Publication Date: 29/03/2024

Bor Dergisi uluslararası hakemli bir dergidir. Dergi, ULAKBİM TR Dizin, EBSCO ve Google Scholar tarafından indekslenmekte olup yılda dört defa yayımlanmaktadır. Derginin yazım kılavuzuna, telif hakkı devir formuna ve yayınlanan makalelere <https://dergipark.org.tr/boron> adresinden ulaşılabilir. / Journal of Boron is International refereed journal. Journal of Boron is indexed by ULAKBİM TR, EBSCO Indexed and Google Scholar, published quarterly a year. Please visit the Journal website <https://dergipark.org.tr/boron> for writing rules, copyright form and published articles.

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Üleksit esaslı bor kullanarak atık-sulardan yaygın kullanım alanlı bir antibiyotik olan tetrasiklin gideriminin incelenmesi (<i>Araştırma Makalesi</i>) Mehtap Erşan, Feride Düğenci	1-8
Dissolution behavior and kinetic investigation of Ca²⁺ in the dissolution of colemanite in propionic acid presence saturated with synthetic flue gas (<i>Araştırma Makalesi</i>) ... Mücahit Uğur	9-18
Trietil borat, benzin ve trietil borat-benzin karışımının yanma özelliklerinin incelenmesi (<i>Araştırma Makalesi</i>) Duygu Sofuoğlu, Hüseyin Değirmenci, Ahmet Alper Yontar	19-29
Bor ve bal arısının Fortuna çilek çeşidinin aktif hasat sezonu boyunca meyve kalitesi üzerine etkileri (<i>Araştırma Makalesi</i>) ... Mehmet Ali Sarıdaş, Şenay Karabıyık, Sevgi Paydaş Kargı	30-41
Alzheimer ve Parkinson hastalıklarında bor içeren bileşiklerin nörokoruyucu etkisi (<i>Derleme Makalesi</i>) Barış Bitmez, Beste Balbal	42-51



Üleksit esaslı bor kullanarak atık-sulardan yaygın kullanım alanlı bir antibiyotik olan tetrasiklin gideriminin incelenmesi

Mehtap Erşan ^{1*}, Feride Düğenci ¹

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, 58030, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:
İlk gönderi 8 Haziran 2022
Kabul 29 Ocak 2024
Online 29 Mart 2024

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1127885

Anahtar kelimeler:

Adsorpsiyon
Atıksu kirliliği
Bor
Tetrasiklin
Üleksit

ÖZET

Bu çalışmada, geleneksel adsorbantlara alternatif olarak üleksit kaynaklı bor kullanarak antibiyotik giderim mekanizması araştırılmıştır. Yaygın kullanım alanlı ve antibiyotik dirençli mikroorganizmaların gelişmesine neden olmasından dolayı antibiyotik olarak tetrasiklin (TC) seçilmiştir. Farklı pH, sıcaklık ve dozajlarda bor kullanılarak optimize edilen deney koşullarında, reaksiyon izotermi analiz edilerek tetrasiklin giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon değeri %90,1 olarak, pH 7'de, 0.5 g adsorbant içeren ortamda, 25°C sıcaklıkta ve başlangıç tetrasiklin derişiminin 50 mg/L olduğu ortamda elde edilmiştir. Adsorpsiyon veriminin, artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Termodinamik parametreler olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entropi (ΔS°) ve entalpi (ΔH°) değerleri sırasıyla -3,892 kJ/mol, -8.895 J/(mol.K) ve -3.134 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bor ile TC gideriminde hesaplanan negatif ΔG° değeri, adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini, entropinin negatif değeri ise adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını göstermiştir. Entalpinin negatif değerinin olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve bor kullanımı ile TC gideriminin, adsorpsiyon proseslerine rastgele uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Investigation of the removal of tetracycline, a widely used antibiotic, from wastewater by using ulexite-based boron

ARTICLE INFO

Article History:
Received June 8, 2023
Accepted January 29, 2024
Available online March 29, 2024

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1127885

Keywords:

Adsorption
Wastewater pollution
Boron
Tetracycline
Ulexite

ABSTRACT

In this study, the antibiotic removal mechanism of ulexite-derived boron was investigated as an alternative to traditional adsorbents. Tetracycline (TC) was chosen as the antibiotic due to its widespread use and the fact that it causes the development of antibiotic-resistant microorganisms. Tetracycline removal mechanisms were investigated by analyzing reaction isotherms under optimized experimental conditions using boron at different pH, temperature and dosages. The maximum adsorption value of 90.1% was obtained at pH 7, in an environment containing 0.5 g of adsorbent, at 25°C and in an environment where the initial tetracycline concentration was 50 mg/L. It was observed that the adsorption efficiency decreased with increasing temperature. Among the thermodynamic parameters, Gibbs free energy (ΔG°), entropy (ΔS°) and enthalpy (ΔH°) values were found to be -3.892 kJ/mol, -8.895 J/(mol.K) and -3.134 kJ/mol, respectively. The negative ΔG° value calculated in TC removal with boron indicated that adsorption occurs spontaneously, and the negative value of entropy indicates that the disorder at the solid/liquid interface decreased during the adsorption process. The negative value of enthalpy showed that the adsorption was exothermic and TC removal with the use of boron could be randomly applied to adsorption processes.

1. Giriş (Introduction)

Bor bileşikleri endüstriyel açıdan önemlidir ve dünyada buldukları yerler itibarı ile çeşitlilik göstermektedir. Doğal bor bileşikleri başlıca deniz suyu ve kaplıca suları olmak üzere, toprak, kaya, yeraltı suyu ile bitki ve hayvanlarda bulunmaktadır. Bor madenlerinin içeriğindeki B_2O_3 bileşiğinin miktarı önemlidir ve

içeriği yüksek olanlar daha kıymetlidir. Dünyadaki bor rezervinin yaklaşık %72,2'si Türkiye'de bulunmakta olup, Susurluk bölgesinde panderit ($5CaO \cdot 6B_2O_3 \cdot 9H_2O$), Bigadiç bölgesinde üleksit ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$), Kırka bölgesinde ise tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) en çok rastlanan minerallerdir [1].

*Corresponding author: mersan@cumhuriyet.edu.tr

Bor allotropları kristal yapıda iken, siyah renkli parlak görünümlü ve sert yapıda olabildiği gibi amorf yapıda iken, sarı renk formunda, tatsız ve kokusuz olabilir. Bor bileşiklerinin her birinin farklı özellik göstermesi, endüstriyel kullanım alanlarının çeşitliliğini beraberinde getirmiştir. Yarı iletkenlerin P-tipi katkı maddesi olan bor varlığı yarı iletkenlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Elemental bor, yarı iletken üretiminde kullanılmakta olup, yüksek saflıkta MgB_2 formunda kullanıldığında süper iletken teknolojisi için çok değerlidir. Cam sanayisinde camın ısıya dayanması, çabuk ergimesi özellikleri yanında yansıtma, kırma ve parlama özelliklerini de artırmaktadır. Bor, iletişim araçları endüstrisinde cep telefonları ve televizyonlarda, savunma endüstrisinde roketler ve silah mekanizmaları için nano boyutta kullanılmaktadır. Borun gittikçe artan kullanım alanları ve sodyum tetraboratın enerji kaynağı olarak kullanılabilme ihtimali diğer elementler arasında üstünlük kazanmasına neden olmuştur [2,3]. Önümüzdeki yıllarda, çimento endüstrisinin önemli ölçüde bor kullanabileceği bir üretim alanı olacağı düşünülmektedir [4].

Ancak, son zamanlarda, bilim insanları tarafından karbon allotroplarına alternatif olarak düşünülen eş elektronlu ve eş yapıdaki borlar, adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi incelenen önemli bir malzeme olmuştur. Bunun nedeni, bor ve bileşiklerinin sahip olduğu termal yüksek kararlılık, kimyasal direnç, yarı iletkenlik özelliği ve geniş bant aralığıdır. Boraks antibakteriyel özelliği nedeniyle ile deterjan sanayisinde kullanılırken, sodyum bor hidrat atık su kirliliğini gidermede aktif rol almaktadır. Su kirliliği; su kaynağının ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesidir. Bu durum, biyolojik kaynaklardan doğrudan veya dolaylı olarak kaynaklanan, insan sağlığını, su kalitesini ve suyun kullanılmasını engelleyici maddelerin boşaltılmasını içerir [5]. Su kirliliğine neden olan etmenlerden antibiyotiklerin ekosistem ve insan sağlığını bozucu etkileri yapılan bazı çalışmalarla gösterilmiştir [6,7]. Atık sulardaki antibiyotik miktarı yakın zamanlarda artış göstermiştir [8]. Antibiyotiklerin neden olduğu atıksu ve toprak kirliliğinin kaynakları; evler, hastaneler, kümes hayvanları, çiftlik hayvanları, büyüme artırıcıları beslenme işlemleri, endüstriyel üretim kaynaklı, tıbbi atık kaynaklı ve kanalizasyon kaynaklı olarak değerlendirilebilir. Antibiyotik kirliliği içilen su kaynaklarında, mevcut yeraltı sularında, doğada çamur, toprak ve sedimentte antibiyotik direncine neden olmaktadır [9,10]. Antibiyotik direncini ve çevre kirliliğini kontrol altına almak için çeşitli tipte adsorbant malzemeler kullanılarak mevcut su kaynaklarından antibiyotik giderimi yapılmaktadır [11]. Antibiyotiklerin uzaklaştırılması için kullanılan çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler bulunmaktadır. Bu amaçla, membran filtrasyonu, fotoliz, hidroliz, termoliz, oksidasyon prosesleri ve adsorpsiyon gibi yöntemler tercih edilebilir. Ancak çalışmalar adsorpsiyon üzerine yoğunlaşmıştır [12]. Adsorpsiyon, ekonomik olması ve uygulama kolaylığı nedeniyle antibiyotikler gibi dirençli organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında özel bir önem taşımaktadır. Bor ve bileşikleri, negatif zeta

potansiyeline yüksek pH'lı ortamlarda, pozitif zeta potansiyeline ise düşük pH'lı ortamlarda sahip bir adsorbant olarak kullanılabilir [13]. Bor cevherlerinin başlıcaları olan kolemanit ve üleksitin, kalsit ve kil içermesi onların adsorpsiyon yeteneklerini artırabilir. Killer potansiyel iyon değişimi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Literatürde borun adsorbant olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılsa da antibiyotik giderimine ait yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma, yaygın olarak kullanılan tetrasiklin (TC) gibi antibiyotiklerin gideriminde üleksit kaynaklı bor kullanımının etkin olabileceği düşünülerek planlanmıştır. TC, *Streptomyces rimosus* isimli bakteri tarafından üretilir ve dünyada yaygın olarak ikinci sırada kullanılır. Çeşitli enfeksiyonlarda kullanılan geniş spektrumlu bir antibiyotik olup sarı renkli bir sodyum tuzudur [14-16]. TC'ler, bakteriyel enfeksiyonların insanlar, hayvanlar ve tarımsal faaliyetlerde kontrol edilmesinde yaygın olarak kullanılan, yüksek kaliteli ve genellikle düşük maliyetli antibiyotiklerdir [17]. Kimyasal formülleri $C_{22}H_{24}N_2O_8$ şeklinde olup karboksamid fonksiyonel grubu ile karakterize edilir. TC'lerin, en çok bilinen ve kullanılan analogları doksisisiklin (DO), klortetrasiklin (KT) ve oksitetrasiklin (OT)'dir. Alkol, aseton ve propilen glikolde çözünür, 185°C sıcaklıkta bozunur. TC molekülü ve fonksiyonel grupların davranışı ortam pH'ından oldukça etkilenir [18]. TC'lerin vücuttan atılma oranı %70-90 arasında değişse de TC türlerine göre farklılık gösterebilir. (idrarla %10-50, dışkıyla %10-40 ve bir kısmı safrayla). Bu antibiyotiklerin çevrede bulunmaları ekosistem için tehlikelidir [19]. Endüstriyel faaliyetlerin de etkisiyle, atık sularda yüksek miktarda TC ($15 \mu g L^{-1}$, $2,37 \mu g L^{-1}$) kalıntılarında rastlanmıştır. TC kalıntıları, direnç geliştiren mikroorganizmaların ortaya çıkmasına neden olmakta ve bu durum enfeksiyon riskini artırarak insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır [20].

Literatürde bor nitrür kullanılarak, TC giderimi yapılabildiği görülmektedir [21]. TC gideriminde kullanılan adsorbentler ve giderim mekanizmaları farklılık göstermektedir. Sithole ve Guy (1987), TC'in, pH değerine bağlı olarak hümik asitler ile giderildiğini rapor etmiştir [22]. Kesikli sistemde yürütülen TiO_2 bazlı kompozit bir adsorbent kullanılarak yapılan bir TC giderim çalışmasında; çözelti pH'ının, sıcaklık ve başlangıç kirletici derişiminin etkili olduğu gösterilmiş, uygulanan Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinden Langmuir izotermine uyum gözlenmiştir. Langmuir izotermi uygulanarak 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık için elde edilen q_m değerleri sırayla 61 mg/g, 473 mg/g ve 379 mg/g olarak bulunmuş, adsorbentlerin karakterizasyonu FTIR spektrumları incelenerek yapılmıştır [23]. Karbon nanotüplerin, TC adsorpsiyonunun incelendiği bir sistemde, sulu çözelti kimyasının etkisi araştırılmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüplere ve çok duvarlı karbon nanotüpler üzerinde TC adsorpsiyonu incelendiğinde ise toprak ya da kömür hümik asitlerinin varlığının adsorpsiyon mekanizmasını etkilediği gösterilmiştir [24].

Bu çalışmada, TC giderim mekanizması geleneksel adsorbantlara alternatif olarak üleksit kaynaklı bor kullanılarak farklı pH, sıcaklık ve temas süresinde araştırılmıştır. Optimum deney koşullarında bor ile TC giderim verimi, 50 mg/L başlangıç TC derişiminde, pH 7'de ve 150 dakika temas süresinde %90,11 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi analiz edilerek TC giderim mekanizmaları araştırılmış ve Langmuir izotermine tam bir uyum görülmüştür. Reaksiyonun ekzotermik karakterde olduğu negatif entalpi değerine bakılarak anlaşılmıştır. Üleksit kaynaklı bor ile TC giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzenegi (Experimental System Used for Adsorption Studies)

Adsorpsiyon çalışmalarında bor kaynağı olarak üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 250 mL'lik kesikli karıştırılmalı düzende, 150 rpm karıştırma hızında 100 ml çalışma hacmine sahip, farklı pH değeri (2-10), bor miktarı (0,1-1 g/100 mL) ve zaman (0-250 dakika) aralığında yürütülmüştür. Deneylerde örnekler santrifüjlendikten (Rotofix 32 A) sonra belirli derişimlerde seyreltilip TC derişimlerinin belirlenmesi için örnekler UV spektrofotometre (UV-1201V) ile analiz edilmiştir. TC giderimi için optimum bor miktarını belirlemek amacıyla başlangıç adsorbant miktarı deneyleri yapılmıştır. TC iyonu içeren 1g/L stok çözelti olarak 1 L'lik balon jodede hazırlanıp, yapılan deneylerde seyreltik bir şekilde kullanılmıştır. 0,1 M ve 1 M konsantrasyonlu NaOH ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak stok çözeltilerin pH değerleri ayarlanmıştır. Deney ortamından belli aralıklarla alınan 5 mL hacmindeki örnekler, 4000 rpm hızında 5 dakika santrifüj edilmiştir. Analiz için UV spektrofotometresinde kullanılmıştır.

2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

Çalışmada karakterizasyon işlemleri için kullanılan kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi (Bruker tensor II) bir çeşit titreşim spektroskopisidir. Elektromanyetik ışınım organik maddeler tarafından moleküldeki atomların türü ve yapısına bağlı olarak farklı şekillerde soğrulduğundan, maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri ile yapılarının aydınlatılması için yaygın olarak kullanılır. IR spektrumları organik veya inorganik maddelere özgü frekans ve titreşimlere denk gelen spesifik absorpsiyon bantları aracılığı ile birçok maddeyi tanımlamakta ve belirlemekte kullanılmaktadır [25]. Özellikle organik maddeler için 2000 cm^{-1} 'den büyük dalga sayıları daha belirleyicidir. Yapılan çalışmada bor ile TC giderimi öncesi ve sonrası için elde edilen örnekler ince bir disk haline getirilerek analiz edilmiş ve FTIR spektrumları elde edilmiştir. Analiz sonuçları bor yüzeyine tutunan TC ve fonksiyonel gruplarının yaptığı titreşim bantları aracılığı ile yorumlanmıştır.

2.3 Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması (Mathematical Modelling of the Experimental System)

Adsorpsiyon dengesi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değiştiği için adsorpsiyon denge ilişkisi sıcaklığa bağlı bir şekilde matematiksel olarak modellenir ve adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. En yaygın kullanılan modeller Langmuir ve Freundlich izotermidir. Birim bor miktarı tarafından adsorbe edilen TC miktarına karşı çizilen zaman grafiğinde, teğetin eğimi adsorpsiyon hızıdır. Hesaplamalar birim adsorbant kütlesinin adsorpladığı TC kütlesi q (mg/g) (1) ve TC giderim verimi (%) esas alınarak gerçekleştirilmiştir (Eş. 1, 2). Burada, q , birim bor miktarı tarafından adsorplanan TC miktarını (mg/g), C_0 ve C sırasıyla başlangıç ve adsorpsiyon sonrası TC derişimini (mg/L) ve x (mg/L) adsorbent miktarını, % Giderim, dengede ve litrede 1 g bor tarafından adsorplanan TC derişiminin, başlangıç TC derişimine oranı ile elde edilen giderim verimini ifade etmektedir.

$$q = \frac{C_0 - C}{x} \quad (1)$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (2)$$

2.3.1. Langmuir izoterm parametrelerinin belirlenmesi (Determination of langmuir isotherm parameters)

Langmuir izotermi, tek tabakadan oluşan bir izotermi ifade eder (Eş. 3, 4, 5).

$$q_{eq} = \frac{aC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (3)$$

Eşitlikte yer alan q_{eq} (mg/g), denge anında birim adsorbent tarafından adsorblanan madde miktarını, a boyutsuz adsorpsiyon sabitini ve b (L/mg) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili adsorpsiyon sabitini, C_{eq} denge anındaki adsorblanan derişimini göstermektedir.

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

ΔH (kJ/mol), entalpi değişimini, T (K) sıcaklığı ve R (J/(mol.K)) ideal gaz sabitini ifade etmektedir.

$$a = q_m b \quad (5)$$

Doğrusallaştırılmış $1/q_{eq} - 1/C_{eq}$ grafiğinin çizilmesi ile hesaplanan eğiminden a , kesim noktasından ise b bulunur (Eş. 6).

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_A q_m}\right) \frac{1}{C_{eq}} \quad (6)$$

q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve K_A (mg/L), Langmuir adsorpsiyon sabitini ifade etmektedir.

2.3.2. Freundlich izoterm parametrelerinin belirlenmesi (Determination of freundlich isotherm parameters)

Freundlich izotermi çok tabakalı adsorbsiyonu ifade eder K_F ve n Freundlich izoterm sabitleri olmak üzere matematiksel olarak gösterilir (Eş. 7).

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7)$$

K_F (L/g) adsorbsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabitini ve $1/n$ adsorbsiyon şiddetini ifade etmektedir.

2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği (Adsorption Thermodynamics)

Termodinamik parametreler ve denge sabiti K_C termodinamik denklemler ile hesaplanmış ve yorumlanmıştır. ΔG değerleri herbir sıcaklık için hesaplanan K_C değerlerinden yararlanarak bulunur (Eş. 8, 9).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

$$\ln K_C = \frac{q_{eq}}{C_e} \quad (9)$$

ΔG° (kJ/mol) Gibbs serbest enerji değişimini ve ΔS° (kJ/mol.K) standart entropi değişimini ifade etmektedir (Eş. 10, 11).

Dengede birim adsorbent için adsorblanan madde miktarı, q_{eq} (mg/g) ve denge derimi C_e (mg/L) olmak üzere,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (10)$$

ΔG° (kJ/mol) serbest enerji değişimi, K_C denge sabiti, R ideal gaz sabitine sıcaklığa bağlı olarak hesaplanabilir.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (11)$$

Van't Hoff eşitliği ile elde edilen $\ln K_C - 1/T$ doğrusunun eğimi ile ΔH° (kJ/mol) ve kesim noktası ile ΔS° (kJ/(mol.K)) hesaplanır.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Antibiyotik Gideriminde pH Etkisi (Effect of pH on Antibiotic Removal)

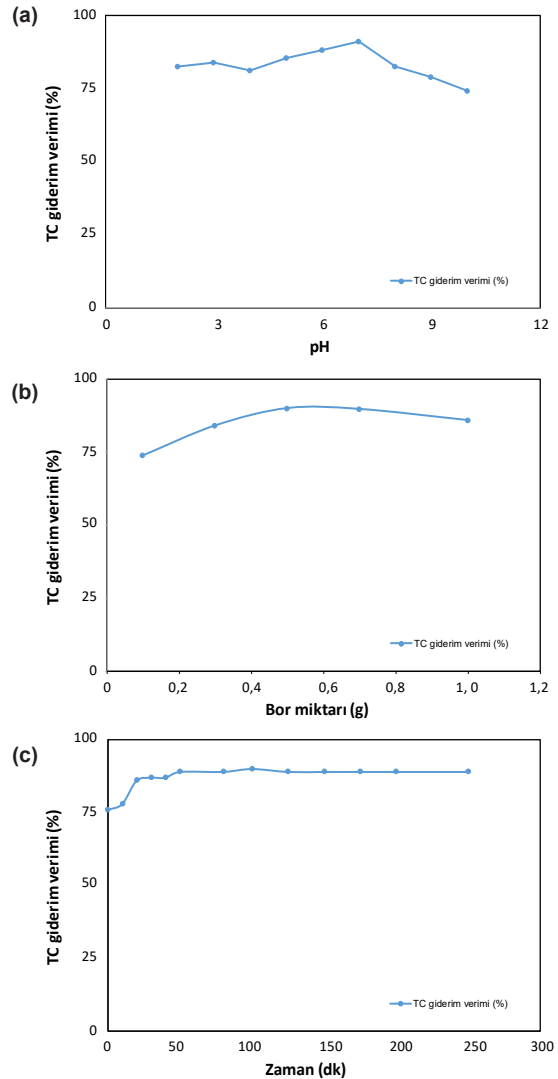
Deney ortamının pH değeri, adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Adsorpsiyon verimi, adsorpsiyon ortamının bileşenlerine göre düşük veya yüksek pH değerlerinde değişiklik gösterebilir. Ortam pH değerinin bor ile TC giderim verimi üzerine etkisinin araştırılması için 0,5 g bor/100 ml olan deney ortamında pH 2-10 arasında çalışmalar yapılmış ve pH 7 değerinde adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür (Şekil 1a). Bor ile TC adsorpsiyonunda,

TC molekülünün yapısı kadar adsorbantlardaki fonksiyonel gruplar da etkili olmaktadır. Bu nedenle, bu pH değerlerinde bor ile TC molekülü arasındaki yüzey kompleksleşmesi olasıdır. Bor yüzeyi ile OH-grupları arasında oluşan hidrojen bağları ve zayıf Van der Waals etkileşimleri, adsorpsiyon mekanizmasını oluşturmuştur. [26].

3.2. Antibiyotik Gideriminde Bor Miktarının Etkisi (The Effect of Boron Amount on Antibiotic Removal)

Katı adsorbant miktarının adsorpsiyon olayını etkileyen önemli parametrelerden birisi olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, 0.1-1 g olarak değişen miktarlarda belirlenen bor miktarının TC giderim verimine etkisi pH 7'de incelenmiştir (Şekil 1a). 50 mg/L TC derişimi olan deney ortamında ve 180 dk temas süresi optimize edilerek çalışmalar ilerletilmiştir (Şekil 1b).

Bor miktarının artmasıyla birlikte, TC için gerekli olan adsorbant yüzey alanı ve aktif kısımların sayısı



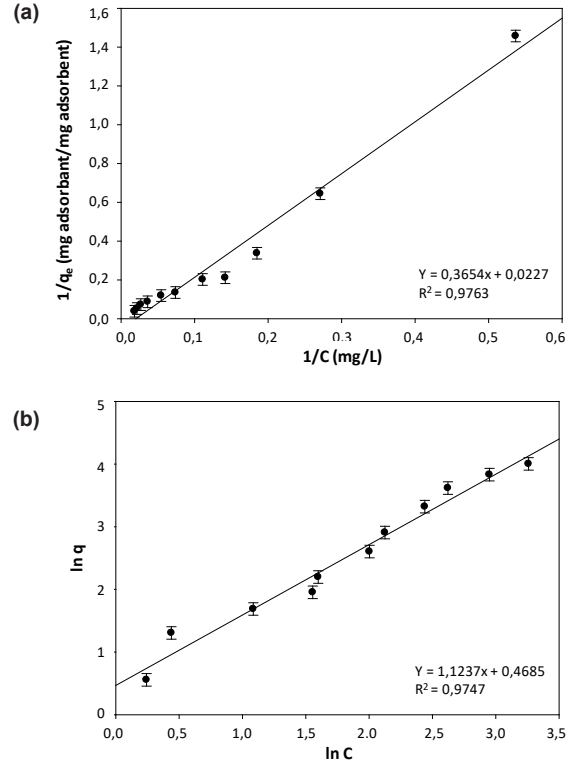
Şekil 1. TC giderim verimine çözelti pH'nın (a), bor miktarının (b) ve zamanın etkisi (c) (Effect of solution pH (a), boron amount (b) and time (c) on TC removal efficiency).

artmış olup, daha fazla çözünmüş iyon bor yüzeyine tutunabilmiştir. 0,5g bor /100mL miktarından sonra adsorpsiyon veriminin değişmediği ve dengede kaldığı görülmüştür. Burada elde edilen optimum bor miktarı diğer deneyler için sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon zamanının TC giderimine etkisi araştırılmış ve 150 dk süre sonunda adsorpsiyonun dengeye geldiği görülmüş, optimum giderim verimi %90,1 olarak bulunmuştur (Şekil 1c). Literatürde TC giderimi için, çeşitli organik ve inorganik adsorbantlar kullanılan çalışmalar mevcuttur. Atık polietilen tereftalatın (WPET) adsorbant olarak kullanıldığı bir çalışmada pH 5, 10g/l adsorbant miktarı ve 20°C sıcaklıkta, 50 mg/L başlangıç TC içeren ortamda %92,42 giderim verimi elde edilmişken, mikrodalga ile radyasyon işlemi uygulanmış adsorbent kullanılarak aynı deney ortamında %93,38 TC giderim verimi elde edilmiştir [27]. Farklı bir çalışmada 15,5 mg/L deney ortamında ısıtılmış kerevit (CFS800) ile %64,1 TC giderim verimi elde edilirken biyelyeli değirmende öğütülmüş ve ısıtılmış kerevit (BCFS800) ile TC giderim verimi %80 olarak elde edilmiştir [28]. TC giderimi için kullanılan inorganik maddelere, Zn@SnO₂ kompoziti örnek verilebilir. 20 mg/L TC içeren ortamda (pH≥5), poliimid (PI) ile görünür ışık etkileşiminin katalizlendiği bir adsorbent ortamında özellikleri iyileştirilmiş Zn@SnO₂/PI adsorbantı elde edilmiştir. Böylece TC giderim verimi %40 değerinden %80'e çıkmıştır [29]. Bu çalışma ise üleksit kaynaklı bor kullanarak 0,5 g bor/100 mL içeren ortamda maksimum TC giderim verimi için en uygun sıcaklık oda koşulları olan 25°C olarak belirlenmiş ve TC giderim verimi %90,1 olarak bulunmuştur. pH değerinin 7'den büyük olması ise TC gideriminin atık sulardaki uygulaması için hidrolize olmasını kolaylaştırdığı için uygundur ve bu çalışmada optimum pH değeri 7 olarak bulunmuştur. Bor ile TC gideriminin optimum deney koşulları, literatürde kaydedilen değerlerle uyumludur [28]. TC gideriminin ise modifiye organik atıklarla yaklaşık aynı değere sahip olması dikkat çekicidir. Bu özellik bor kullanımının literatüre yeni bir özelliğinin raporlanması olarak katkıda bulunacaktır. Böylece adsorpsiyon çalışmalarında adsorbant olarak bor kullanımının, farklı antibiyotik türlerinin giderimi için başarı sağlayacağı düşünülebilir.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

TC'nin bor tarafından giderimi için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyum incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri, karakteristik parametreler kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 2, Tablo 1).

Bu çalışma ile adsorbant olarak bor kullanımının TC giderimi için birim adsorbant başına adsorplanan maksimum TC miktarının q_{bor} (45,454 mg/g), atık plastik ile q_{WPET} (67,11 mg/g) olarak hesaplanan değere kıyasla düşük olmasına rağmen literatürde yer alan birçok çalışmanın önüne geçmiştir. Bu nedenle yüksek q değeri ve kolay kullanımı ile adsorbant olarak bor kullanımının verimli ve etkin olduğu söylenebilir [27].



Şekil 2. TC için bor kullanılarak Langmuir izoterminin doğrusallaştırılması ile elde edilen karakteristik adsorpsiyon grafiği (a) ve Freundlich izoterminin doğrusallaştırılması ile elde edilen karakteristik adsorpsiyon grafiği (b) (Characteristic adsorption graph obtained by linearizing the Langmuir isotherm (a) and characteristic adsorption graph obtained by linearizing the Freundlich isotherm (b) using boron for TC).

3.4. Termodinamik Verilerin İncelenmesi (Investigation of Thermodynamic Data)

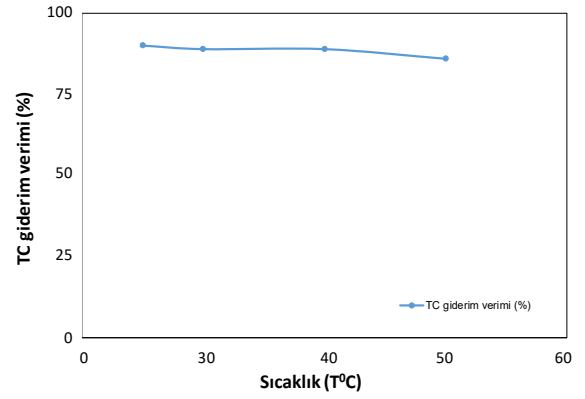
Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı adsorpsiyon verimi üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle bor ile TC adsorpsiyonundaki artan sıcaklığın belirlenmesi için, 25 ile 50 derece arasında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 3). Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine etkileri termodinamik eşitlik ve parametreler aracılığı ile açıklanabilir. Adsorpsiyon prosesi

Tablo 1. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri (Langmuir and Freundlich adsorption constants).

Adsorbant	İzoterm			İzoterm		
	q_{bor} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
Bor	45,454	0,06027	0,976	3,07406	2,13675	0,974

endotermik bir proses olarak gerçekleştiğinde artan sıcaklık ile adsorpsiyon verimini artırmaktadır. Ekzotermik prosesler için tam tersi geçerlidir.

Deneylerde artış gösteren sıcaklıklar ile adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmüş ve termodinamik parametrelerden olan, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entropi (ΔS°) ve entalpi (ΔH°) değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Sıcaklığın bor ile TC arasındaki çekim kuvvetlerini azaltmasının verimi azalttığı düşünülmektedir. Bor için dört sıcaklıkta sunulan ΔG değerleri, TC adsorpsiyonu için ΔG değerlerinin negatif ve oldukça yakın olduğunu göstermiştir. ΔG° 'nin negatif değerlerine sahip olması bor tarafından TC tutulumunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. ΔS° 'nin negatif olmasından, bor ile TC adsorpsiyonu sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığı anlaşılmaktadır [30]. Bor için negatif ΔH° değerlerine sahip olması ile TC adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu ve adsorpsiyon işlemlerine kolayca uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon gerçekleşebilmesi için gerekli entalpi değerinin 4,2 kJ/

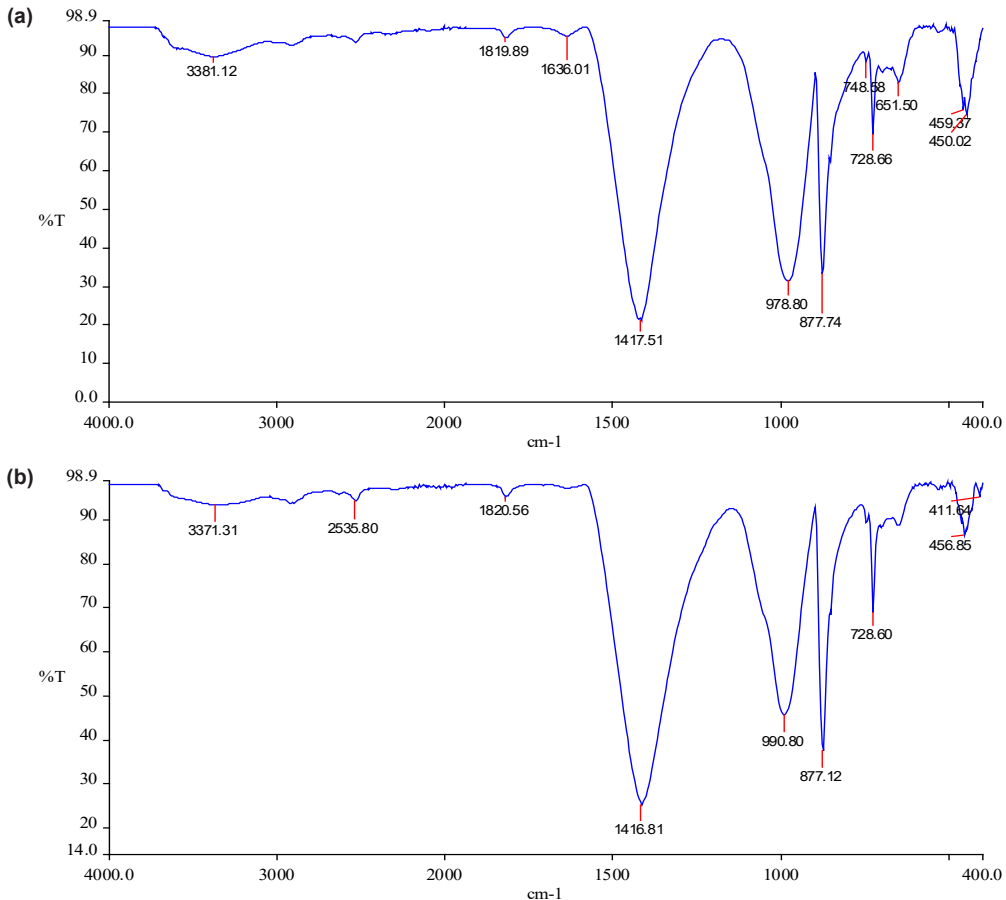


Şekil 3. TC giderimine sıcaklık etkisi (Effect of temperature on TC removal).

mol'den az olduğu, kimyasal adsorpsiyon süreçlerinde ise güçlü bir kuvvet getirdiği için 21 kJ/mol'den fazla olduğu bilinmektedir. Entalpinin -3,134 kJ/mol olması bor ile TC giderim mekanizmasının, fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermiştir [27].

Tablo 2. Bor ile TC adsorpsiyonu için Termodinamik Parametreler (Thermodynamic values for TC adsorption via boron).

T (K)	ΔG° (kJ/mol)				ΔS° (kJ/mol.K)		ΔH° (kJ/mol)	
	Bor	-3,892	-3,584	-3,353	-1,887	-8,895	-3,134	



Şekil 4. Bor ile TC adsorpsiyonu (a) öncesi, (b) sonrası FTIR spektrumları (FTIR spectrum before (a) and after (b) TC adsorption with boron).

3.5. FTIR Spektroskopisi Analiz Sonuçları (Results of FTIR Spectroscopy Analysis)

Adsorplanan TC için kullanılan üleksit, içeriğinde bulunan kimyasal-yapısal fonksiyonel gruplarının etkileşimleri ile moleküler boyutta titreşimleri ve bor yüzeyiyle olan etkileşimini incelemek amacıyla FTIR spektroskopisi analizleri uygulanmıştır (Şekil 4). FTIR spektrumları 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Bor için elde edilen FTIR spektrumlarında, 3600-3200 cm^{-1} aralığında OH- grupların gerilmelerine ait adsorpsiyon bandı gözlemlenmektedir (Şekil 4a). Bor adsorpsiyonu işleminden sonra, mevcut bantların 3381,12 cm^{-1} 'ye civarında kaydığı ve TC'nin bor ile adsorpsiyonu sırasında oluşan hidrojen bağına düşündürmektedir. Borun adsorpsiyon işlemi sonrasında 2535,80 cm^{-1} 'de geniş yeni bir bant meydana gelmiştir (Şekil 4b). 2535,80 cm^{-1} 'deki bant, S-H moleküllerinin varlığını gösterir. Bor için 1636,01 cm^{-1} de bant gerilmesi kristalize suyun varlığına işaret etmektedir.

Adsorpsiyon sonrasında $-\text{CH}_2$ gerilme bantlarının şiddetlerinde azalma mevcuttur. 1030-900 cm^{-1} 'deki bulunan bantlar B-O-C bağına aittir. Bu bilgilere ek olarak B(4)-O tetrahedral gruplarına işaret eden özellikte bant gözlemlenmiştir. 728,58-748,58 cm^{-1} aralığında tespit edilen bu bant B-O eğilmelerine denk gelir ve bu gözlemlenen bu bant bor ile TC adsorpsiyonunun sonucu olarak kaybolmuştur. 411-459,37 cm^{-1} aralığındaki bantlar O-H torsiyon gerilimine karşılık gelmektedir [31].

FTIR spektrumlarında, 2984,61 - 2896,70 cm^{-1} 'deki bantlar H-OH gruplarına karşılık gelir. 1059,72 cm^{-1} yakınında görülen bantlar -C-OH titreşimleridir. FTIR spektrumlarında görülen pik kaymaları bor yüzeyinde TC iyonlarının ve fonksiyonel grupların tutulumundan kaynaklanmaktadır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada bor ile TC giderimi sırasındaki farklı pH, sıcaklık ve dozaj etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon verimliliği hesaplanmıştır. Bor için optimum deney koşullarında reaksiyon izoterm analizleri yapılarak TC giderim mekanizmaları incelenmiştir. TC iyonlarının bor ile adsorpsiyonunda optimum pH değeri 7 olarak bulunmuştur. Bor yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, anyonik formdaki TC iyonlarına tutunmak için elektrostatik çekim ile bağlanmıştır. Artan bor miktarının adsorpsiyon verimini artırması, TC tutulumu için gerekli olan yüzey alanı ve aktif bölgelerin artması anlamına gelmektedir. Çalışmalarda başlangıç bor miktarı 0,5 g bor/100 mL olana dek giderim verimi artmış, bu noktadan sonra değişmemiş ve denge noktasına ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Bor ile maksimum TC giderim verimi için en uygun sıcaklık oda koşulları olan 25°C (298 K) olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda bor ile TC giderim verimi %90,1 olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler olan, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°)

-3,892 kJ/mol, entropi (ΔS°) -8,895 kJ/(mol.K) ve entalpi (ΔH°) -3.134 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Negatif entalpi değerleri, bor ile TC adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini, TC'nin bor yüzeyine çok rahat ve rasgele tutunduğunu göstermiştir. Negatif entropi değeri ise çözelti ortamında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını işaret etmektedir.

Sonuç olarak, bu araştırma, su kaynaklarına karışmış ve su kaynaklarını kirletmiş olan TC gideriminde bor kullanımının verimli olabileceğini ortaya koymuştur. Böylece antibiyotik direncine neden olan çevre kirliliği faktörlerinin, bor ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesleri sayesinde kolaylıkla ve ekonomik bir şekilde engellenebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Teşekkür (Acknowledgments)

Yazarlar Cumhuriyet Üniversitesi (M-615) ve Eti Maden İşletmelerine teşekkür eder.

Kaynaklar (References)

- [1] Başkan M. B., & Atalay, N. (2014). Boron contamination in drinking-irrigation water and boron removal methods, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 20(3), 78-84. <https://doi.org/10.5505/pajes.2014.47955>.
- [2] Tombal, T. D., Özkan Ş. G., Kurşun Ünver, İ., & Osmanlioğlu A. E. (2016). Properties, production, uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. *Journal of Boron*, 1(2), 86-95. <https://dergipark.org.tr/en/pub/boron/issue/24508/259751>.
- [3] Sariz, K., & Nuhoğlu İ. (1992). *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciligi*, [Industrial raw material deposits and mining] (pp. 438-439). Anadolu Üniversitesi Yayınları. ISBN 9789754923131.
- [4] Union of Chambers of Turkish Engineer and Architects. (2016). *Bor raporu [Boron report]* Union of Chambers of Turkish Engineer and Architects. ISBN 978-605-01-0883-5. https://tmmob.org.tr/sites/default/files/bor_0.pdf.
- [5] Legislation Information System. (2004). *Su Kirliliği Yönetmeliği*, [Regulation of Water Pollution] (Official Newspaper No: 25687). Official Newspaper, T. R. Presidential Legislation Information System. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>.
- [6] Dökmeci, A. H. (2009). *Toxic effects of some pharmaceuticals drug residues in waters* (Publication No. 242757) [Doctoral dissertation, Trakya University]. Council of Higher Education.
- [7] Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
- [8] Elmolla, E.S. & Chaudhuri, M. (2012). The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment, *Desalination*, 285, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- [9] Türkdoğan, F.I., & Yetilmezsoy, K. (2009). Appraisal of

- potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.012>.
- [10] Chee-Sanford, J. C., Aminov, R. I., Krapac, I. J., Garrigues-Jeanjean, N., & Mackie, R. I., (2001). Occurrence and groundwater underlying two swine production facilities. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(4), 1494-1502.
- [11] Yalap, K. S., & Balcioglu, I. A. (2008). Effects of water components on the advanced oxidation of a veterinary antibiotic, oxytetracycline. *Journal of Water Pollution Control*, 18(2-3), 51-60. <https://dergipark.org.tr/en/pub/skatmk/issue/65277/1005678>.
- [12] Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sanchez-Polo, M., Ferro-Garcio, M. A., & Bautista-Toledo, I. (2009). Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/ bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 298-305. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.096>.
- [13] Olgun, A., & Atar, N. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1751-1757. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.020>.
- [14] Li, Z. H., Schulz, L., Ackley, C., & Fenske, N. (2010). Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.034>.
- [15] Cabello, F. C. (2006). Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: A growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology*, 8(7), 1137-1144. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01054.x>.
- [16] Gao, P., Munir, M., & Xagorarakis, I. (2012). Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 421-422, 173-183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.061>.
- [17] Lin, Y., Xu, S., & Jia, L. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 679-685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.104>.
- [18] Sarmah, A. K., Meyer, M. T., & Boxall, A. B. A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65(5), 725-759. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>.
- [19] Liu, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M., & Qu, J. (2012). Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 242-247. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60763-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60763-8).
- [20] Lv, J. M., Ma, Y. L., Chang, X., & Fan, S. B. (2015). Removal and removing mechanism of tetracycline residue from aqueous solution by using Cu 13X. *Chemical Engineering Journal*, 273, 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.080>.
- [21] Bangari, R. S., Yadav, A., Awasthi, P., & Sinha, N. (2022). Experimental and theoretical analysis of simultaneous removal of methylene blue and tetracycline using boron nitride nanosheets as adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127943. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127943>.
- [22] Sithole, B. B., & Guy, R. D. (1987). Models for tetracycline in aquatic environments, II. Interaction with humic substances. *Water, Air, and Soil Pollution*, 32, 315-321. <https://doi.org/10.1007/BF00225117>.
- [23] Güler, Ü. A., & Türkay, M. (2016). Synthesis of Alginate-TiO₂ -Algae and Their Using for Tetracycline Removal from Aqueous Solutions and Characterization. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 6(1), 130-135. <https://dergipark.org.tr/en/pub/karaelmasfen/issue/57123/805958>.
- [24] Ji, L., Chen W., Duan, L., & Zhu, D. (2009). Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environmental Science & Technology*, 43(7), 2322-2327. <https://doi.org/10.1021/es803268b>.
- [25] Dogan, A, Siyakus., G., & Severcan., F. (2007). FTIR spectroscopic characterization of irradiated hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Food Chemistry*, 100(3), 1106-1114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.017>.
- [26] Wang, J., Hu, J., & Zhang, S. (2010). Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(2), 578-582. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.081>.
- [27] Erşan, M., & Dogan, H. (2021). Development of new adsorbents via microwave treatment magnetic PET synthesis from waste PET and investigation of TC removal. *Colloid and Interface Science Communications*, 42, 100416. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100416>.
- [28] Zhang D., He, Q., Hu, X., Zhang, K., Chen, C., & Xue, Y. (2021). Enhanced adsorption for the removal of tetracycline hydrochloride (TC) using ball-milled biochar derived from crayfish Shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 615, 126254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126254>.
- [29] Li, Y., Fu, M., Wang, R., Wu, S., & Tan, X. (2022). Efficient removal TC by Zn@SnO₂/PI via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 444, 136567. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136567>.
- [30] Sakar, M., Balakumar, S., Saravanan, P., & Bharathkumar S. (2016). Particulates vs. fibers: Dimension featured magnetic and visible light driven photocatalytic properties of Sc modified multiferroic bismuth ferrite nanostructures. *Nanoscale*, 8(2), 1147-1160. <https://doi.org/10.1039/C5NR06655G>.
- [31] Jusuf, A., Tan, T. L., & Wu, Q. Y. (2022). Fourier transform infrared (FTIR) spectrum (250–3800 cm⁻¹) of formaloxime-13C (13CH₂NOH) and rovibrational analysis of its ν₁₂ band. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 387, 111665. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2022.111665>.



Dissolution behavior and kinetic investigation of Ca²⁺ in the dissolution of colemanite in propionic acid presence saturated with synthetic flue gas

Mücahit Uğur ^{1,*}

¹Çankırı Karatekin University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Çankırı,18100, Türkiye

ARTICLE INFO

Article history:

Received October 25, 2023

Accepted January 21, 2024

Available online March 29, 2024

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1380919

Keywords:

Colemanite

Dissolution kinetics

Heterogeneous reaction

Propionic acid

Synthetic flue gas

ABSTRACT

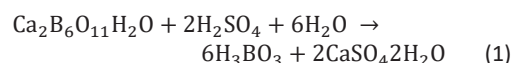
Colemanite $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is a calcium borate mineral and can be expressed as the basic material of industrial boric acid production. Boric acid is one of the most important raw materials obtained by dissolving colemanite ore in acidic solutions or gases. This study aims to determine an alternative reactant for boric acid production by examining the dissolution behavior and kinetics of Ca²⁺ passing into solution in propionic acid solution saturated with synthetic flue gas of colemanite. For the first time in this study, colemanite ore was dissolved simultaneously in a gas and acid environment. The use of this acid and gas as a solvent is an alternative reactant due to the current process and less occurrence of impurities originating from colemanite. In this context, the effects of reaction temperature, solid-liquid ratio, grain size, acid concentration, and synthetic flue gas flow rate parameters were investigated. According to experimental data, the amount of Ca²⁺ passing into the solution has been observed that the reaction temperature, acid concentration, and gas flow rate increase and the solid-liquid ratio and grain size decrease. Experimental data were successfully correlated with linear regression using the Statistica package program and analyzed according to homogeneous and heterogeneous reaction rate models. It is seen that the dissolution of Ca²⁺ passing into the solution fits the "Avrami model" and the activation energy 26.83 kJ.mol⁻¹ value also confirms this model.

1. Introduction

Boron and boron compounds are some of the most important minerals in the world in terms of industrial and technological applications. Boron reserves are widely found in Türkiye, Russia, USA, and China. Türkiye has approximately 72% of the world's boron reserves [1]. Boron based minerals are undoubtedly one of the most important underground ore of Türkiye in terms of reserve amount and diversity [2]. Thanks to these superiorities, boron minerals are important in obtaining technological products and materials, contributing to the production of environmentally friendly and innovative technologies [3]. Although there are more than 200 boron compounds in nature, only a few of them have the opportunity to be used commercially and industrially [4]. In terms of the amount of reserves in Türkiye, tincal ($\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), colemanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and ulexite ($\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{CaO}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) minerals are widely found [5-7]. Although boron is a nonmetal in group IIIA, it sometimes shows metallic properties [8]. Its different properties displayed in its compounds with various metal or nonmetallic elements allow the use of many boron compounds in industry. These minerals are used in different applications in the fiberglass [9], metallurgy, energy storage, defense

industry, waste disposal [10,11], nuclear applications and catalysts, polymer industry [12], rubber, paint, and textile industries [13]. In Türkiye, boric acid production in industry consists of reaction of sulphuric acid with colemanite [14].

As seen in Eq. (1), borogypsum is formed as a by-product besides boric acid.



Kurtbaş et al. dissolved the colemanite in a solution of boric acid saturated with SO₂ gas, which is used as an alternative solvent. The reaction was found to be compatible with the first-order homogeneous model and the E was found to be 50.15 kJ.mol⁻¹ [15]. Guliyev et al. examined the dissolution kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulfate presence and tried to determine an alternative solvent for boric acid production. It was determined that the diffusion control from the product film with an activation energy of 32.66 kJ.mol⁻¹ fits the model [16]. Kızılcıca and Çopur dissolved the colemanite in the presence of methanol in the pressurized reactor environment and determined that it followed the second-order homogeneous model with

*Corresponding author: m.ugur@karatekin.edu.tr

an activation energy of 51.4 kJ.mol^{-1} [17]. In the study of Karagöz and Kuşlu, colemanite ore was dissolved with potassium dihydrogen sulfate. The suitability of the process to the chemical reaction-controlled model was determined and the activation energy was found to be $41.88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [18]. Mumcu et al. provided dissolution of colemanite ore in sodium bisulfate solution as an alternative solvent. In a two-stage dissolution process; the dissolution rate was defined from with diffusion-controlled model from ash film with activation energies of 3.4 kJ.mol^{-1} and 6.1 kJ.mol^{-1} , respectively [14]. Sis et al. investigated the dissolution of colemanite in an aqueous medium in the presence of hydrochloric acid and it was determined that the reaction rate conformed to the Avrami model [19].

In Türkiye, an average of 385 thousand tons/year of boric acid is produced from the reaction of colemanite with H_2SO_4 , while 855-1155 thousand tons/year of borogypsum is produced two to three times this amount [8]. Since the B_2O_3 contained in the structure of borogypsum will dissolve with rainwater, it mixes with soil and water and causes environmental pollution [20]. H_2SO_4 , a strong acid used in the industrial process, provides the dissolution of limestone, dolomite containing Ca^{2+} and Mg^{2+} in colemanite structures, and clay structures containing Mg^{2+} . When these minerals react with sulfuric acid, which is a strong acid, or dissolve with boric acid, a significant amount of ions pass into the solution, which will reduce the efficiency of the process [21]. The only source of these impurities is not the clays in the structure, but also the SO_4^{2-} impurity coming from sulfuric acid.

This must be carried out in an environment that will not affect the side minerals or will affect them only slightly, to eliminate the situations that will cause environmental pollution and the impurities coming from the colemanite structure and H_2SO_4 [22]. Acetic acid, propionic acid, and similar acids with longer carbon chains can be used for this purpose [23]. Studies on this subject have shown that impurities passing into solution in reactions carried out with organic acids can be controlled [23]. In this study, to minimize the problem of impurities in boric acid production, we reduced the dissolution of side minerals in the ore and used propionic acid as a solvent together with synthetic flue gas to determine the maximum dissolution conditions of the ore. It is more advantageous to use propionic acid because it has weaker acidic properties than H_2SO_4 and acetic acid and its boiling point is higher than acetic acid. Thus, the low amount of evaporated acid provides an advantage for the environment and health. Calcium propionate $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ is formed as a by-product in the production of boric acid from propionic acid and colemanite. Calcium propionate, which also has commercial value, is widely used both as a preservative additive in bakery and bread and in the food industry for protective bacteria and fungi [24]. In addition, while boric acid is produced from sulfuric acid, waste gypsum, which causes environmental pollution, is prevented from polluting nature. Dissolving

colemanite in a propionic acid solution saturated with synthetic flue gas produces purer boric acid and does not create an extra economical situation for removing impurities. In addition, instead of borogypsum, which creates environmental pollution, calcium sulfide ($\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), which has high added value, is formed. Sulfuric acid is generally used in known methods of producing boric acid. Gases such as CO_2 or SO_2 are also used in the literature. Compared to the usual methods using sulfuric acid, in the process will require additional investment costs. For the first time in this study, colemanite ore was dissolved simultaneously in a gas and acid environment. The use of this acid and gas as a solvent is an alternative reactant due to the current process and less occurrence of impurities originating from colemanite. On the other hand, it is thought that the properties of the boric acid obtained will be purer in terms of sulfate, calcium, and magnesium. There is no study in the literature on the simultaneous dissolution of colemanite in both gas and acidic solution environments. For this reason, the investigation of the dissolution effect in propionic acid solutions saturated with synthetic flue gas is of great importance in terms of literature.

There is no study in the literature on the simultaneous dissolution of colemanite in both gas and acidic solution environments. For this reason, the investigation of the dissolution effect in propionic acid solutions saturated with synthetic flue gas is of great importance in terms of literature. In addition, a new reactant for boric acid production will be determined.

2. Material and Methods

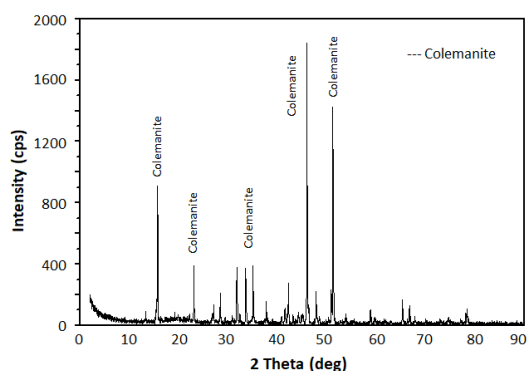
2.1. Material

The colemanite ore used in the experimental procedure was obtained from the Emet Boric Acid Factory of Eti Mine Works. Visible impurities on the mineral were cleaned and ground with a grinder in a laboratory environment. Sieves in different size ranges in ASTM E-11 standards are divided into fractions of 100-150, 150-250, 250-400, and 400-600 μm with a Restch A-5200 brand vibrating sieve device. In the kinetic calculations, the arithmetic average of these particle sizes was used. The moisture in the ore was completely removed by keeping the experiment samples in an oven at 100°C until the mass change ceased. The propionic acid of 99% purity used in the study was obtained from Merck and synthetic flue gas (13% SO_2 , 7% O_2 , and 80% N_2) was obtained from Ankara gas companies. Chemical analysis of colemanite was determined by atomic absorption spectrophotometric and titrimetric gravimetric methods, and the results are given in Table 1. According to the table, the ore used contains 34.21% B_2O_3 and 19.24% CaO , and this value indicates that the ore used contains 67.12% colemanite. Also, the CaO percentage coming from colemanite is 9.3% and the CaO percentage coming from non-colemanite sources is 9.94. The latter is found in the form of calcite in ore.

Table 1. The chemical composition of colemanite.

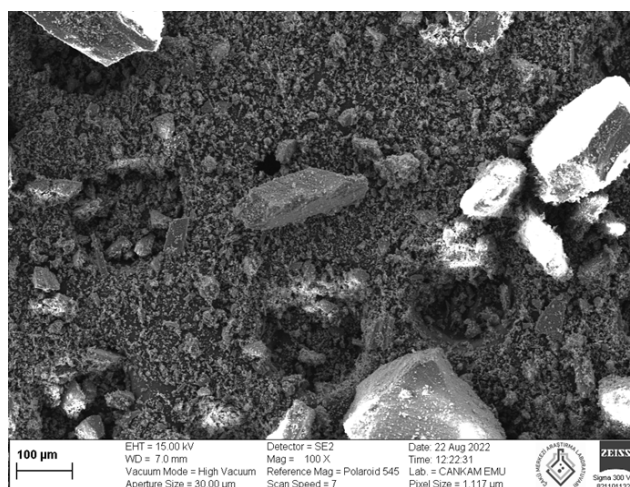
Component	B ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	MgO	Moisture	Others
%	34.21	19.24	14.66	1.72	0.71	29.46

Measurements were made with the Bruker brand D8 Discover model, which is based on the X-Ray diffraction method (XRD), which is based on the principle that each crystalline phase refracts X-Rays in a characteristic pattern depending on its unique atomic arrangements. SEM is a type of electron microscope that obtains images by scanning the sample surface with a focused electron beam. Analyzes were carried out with the Carl Zeiss brand Sigma 300 VP model, which works according to the logic that electrons interact with the atoms in the sample and produce different signals containing information about the topography and composition of the sample surface. XRD and SEM analyses of the structural analysis of the colemanite ore were performed and are given in Figure 1 and Figure 2.

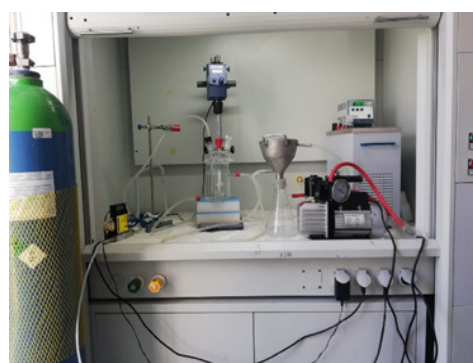
**Figure 1.** XRD analysis of colemanite ore.

2.2. Methods

The parameters and levels of the kinetic study experiments were determined considering the preliminary test results and literature information. The theoretical acid amount and excess acid concentrations that should be consumed in the dissolution reaction of colemanite and propionic acid were determined. Fixed parameters indicated with a symbol of (*) in Table 2 were used to determine the effect of a parameter more clearly in dissolution experiments. The particle size is given in Table 2. in the form of two size ranges and the arithmetic mean value of these two dimensions is used in kinetic calculations. The experimental plan and number of the study are given in Appendix 1.

**Figure 2.** SEM image of colemanite ore.

In this study, experiments were carried out under atmospheric pressure and in a double-walled 500 mL glass reactor. Polyscience SD20R-30-A12E brand temperature circulator was used to keep the solution in the reactor at a certain and constant temperature during leaching. Mechanical mixer with Scilogex OS20-Pro brand tachometer with digital display for homogenization of the solution and mixing, Aalborg brand GFC17 model digital flow meter for sending synthetic flue gas to the reactor at a certain flow rate, and Value VE-225SV brand vacuum pump was used in the filtration stage of the experimental solutions. The experimental system used during solving in the laboratory is given in Figure 3.

**Figure 3.** The system used in the experimental studies.**Table 2.** The parameters and levels used in the experiment.

Parameters	Levels
A Reaction Temperature (K)	283,293, 303* ,313,323
B Solid/Fluid Ratio (g/L)	20, 40* ,60,80
C Particle Size (µm)	100-150,150-250, 250-400* ,400-600
D PA Concentration (M)	0,0.3375, 0.675* ,1.335
E SFG Flow Rate (L/min)	0.05, 0.10* ,0.15

*Parameter that remains constant while examining the effect of another parameter.

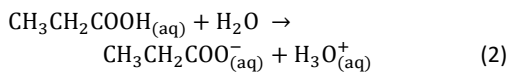
In the dissolution process, propionic acid/water at the desired rate is taken into a 500 mL double-walled glass reactor, and then it reaches the desired temperature. The solution, which reached a specific temperature, was saturated with synthetic flue gas containing SO₂ and then the dissolution reaction was started by adding colemanite ore. Solutions in the form of suspensions were taken and filtered at certain times within 60 minutes, which was determined as the total dissolution time. At the end of the experiment, the entire suspension solution was filtered and the solid residue was dried at ambient temperature.

The radiation emitted from the hollow cathode lamp used specifically for the measured element was passed through the existing flame measured by a segmented solid-state detector and analyzed with a Shimadzu AA-7000 model Atomic Absorption Spectrophotometer. The amount of in the experiment samples taken was determined with an Atomic Absorption Spectrophotometer and was stated as the percent solution passing rate in the calculations. Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) analysis was performed to determine the structure of the solid residue formed due to the experimental study and the presence of functional groups. Measurements were made with the Bruker Tensor II Diamond ATR-FTIR device, which has a resolution of 4 cm⁻¹ and a wavelength between 400 and 4000 cm⁻¹. Kinetic modeling data were determined from percentage solution passing values with the help of the Statistica 10 package. In Eq.(16), the exponential constants (a, b, c, d, m) and the regression coefficient (r²) in the kinetic model were calculated statistically using the Statistica 10 package program, and the Arrhenius constant (A) and the activation energy (E) were calculated using the Arrhenius graph.

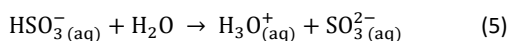
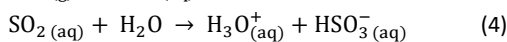
3. Results and Discussion

3.1. Reactions

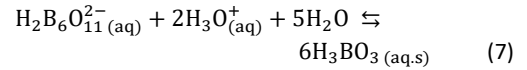
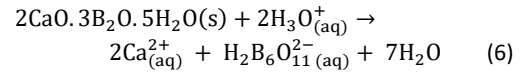
The ionization reaction of propionic acid in an aqueous solution can be written as:



Decomposition reactions of synthetic flue gas into ions in aqueous medium are as follows.

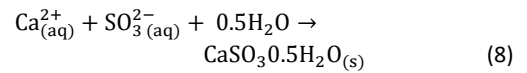


In addition to the reaction in Eq.(2), H₃O⁺ ions formed in Eq.(4) and (5) reactions dissolve the colemanite ore and form boric acid according to the following reactions.

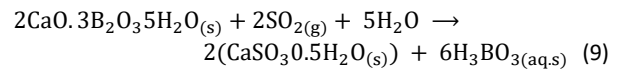


Due to Eq.(6) and Eq.(7) H₃O⁺ ions surrounding the particle decrease, and the acidity value of the solution increases. Eq.(8) shifts to the right and the SO₃²⁻ concentration increases.

When Ca²⁺ and SO₃²⁻ ions in the solution reach sufficient concentrations to ensure [Ca²⁺][SO₃²⁻][H₂O]^{0.5} > K_{sp}, calcium sulfite half mol aqueous CaSO₃·0.5H₂O(s), known as hannebachite, is formed.



The total reaction is given below Eq.(9):



Thus, a layer consisting of solid boric acid formed according to reaction 7 and calcium sulfite (CaSO₃·0.5H₂O) formed according to reaction 8 will form around the unreacted core. CaSO₃·0.5H₂O is solid and insoluble in water, but solid boric acid is soluble in it. For this reason, at any moment, a tight solid boric acid + CaSO₃·0.5H₂O layer controlling the reaction rate will form around the unreacted core and this layer, there will be a porous layer of CaSO₃·0.5H₂O layer including does not affect the reaction rate. X-ray diffraction and FTIR results of the solid residue occurring during experimental studies, seen in Figure 4 (a) and (b) confirm this.

3.2. Effect of Parameters

The effects of particle size, reaction temperature, propionic acid concentration, solid/liquid ratio, and synthetic flue gas flow rate on Ca²⁺ passing into SO₂ saturated solution were investigated. The graphs of fractions of Ca²⁺ passing to solution versus time were determined using the parameters and levels indicated in Table 2. For the kinetic calculation, the dissolution fraction of Ca²⁺ in the solution was calculated according to the Eq.(10).

$$\text{Dissolution fraction } X_{\text{Ca}}^{2+} = \frac{\text{Amount of Ca}^{2+} \text{ in solution (mg)}}{\text{The amount Ca}^{2+} \text{ in original ore (mg)}} \quad (10)$$

3.2.1. Effect of reaction temperature

Temperature is one of the most essential factors for dissolution kinetics. The effect of reaction temperature on the passing of Ca²⁺ ions in the structure of colemanite into solution was investigated at 283, 293, 303, 313, and 323 K. The graph of the obtained

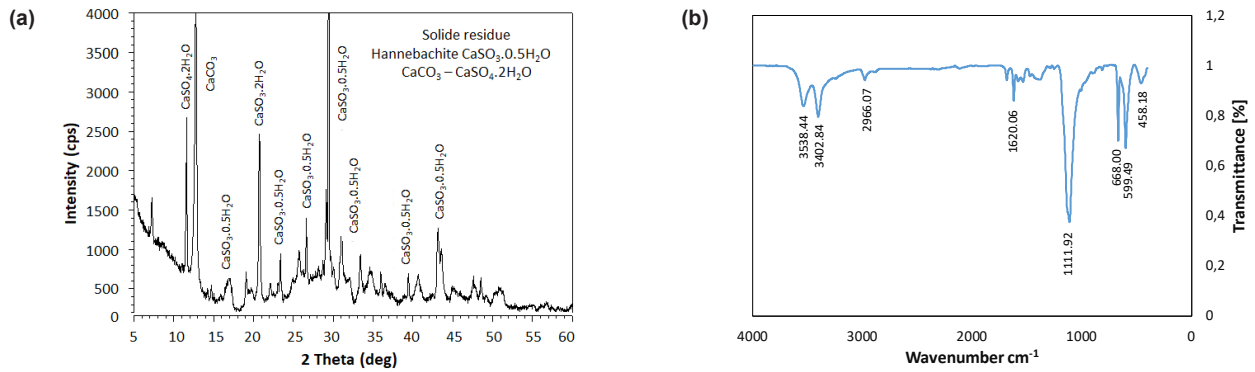


Figure 4. a) X-ray diffraction and b) FTIR results of the solid residue obtained in experiments.

dissolution percentages versus time is given in Figure 5. Since the kinetic energies of the molecules increase exponentially with the increase in temperature, it increases the collision rate of the molecules per unit of time [2,23,25,26]. For this reason, it is seen in Figure 5 that the increase in the reaction rate and the amount of Ca^{2+} passing into the solution in the aqueous medium with the increase in temperature.

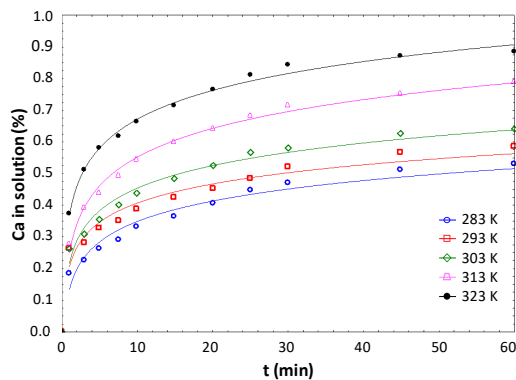


Figure 5. Effect of the reaction temperature on Ca^{2+} released during the dissolution of colemanite in SFG-saturated solution.

3.2.2. Effect of solid-liquid ratio

The effect of solid/liquid ratio on Ca^{2+} ions in the colemanite structure to passing into solution was investigated at 20, 40, 60, and 80 g.L^{-1} ratios. The graph of the amount of Ca^{2+} ions passing into the solution versus time is shown in Figure 6. As shown in Figure 5 the increase in the solid/liquid ratio to causes a decrease in the dissolution rate of Ca^{2+} . This situation is due to the increase in the amount of reactant per unit solvent. Similar results were observed in the dissolution of colemanite ore in methanol, ammonium hydrogen sulfate, and sulfuric acid solutions [16,17,27]. On the other hand, the mass of Ca^{2+} ions passing to the solution under the same conditions increases as the solid/liquid ratio increases. As a matter of fact, at the end of the 60-minute experiments at 20, 40, 60 and 80 g.L^{-1} solid/liquid ratios, the fractions of Ca^{2+} ions passing into the solution were 71.5, 64, 60 and 54%, respectively, while the mass values of Ca^{2+} ions passing into the solution were 982, 1605, 2142 and 3225 mg , respectively.

The physical values of the boric acid formed can be calculated or measured. For example, if 50% of colemanite is dissolved at a solid/liquid ratio of 20 g.L^{-1} , 10 g of colemanite will be used, 5 grams of which will be dissolved and 4.44 g of H_3BO_3 will be formed. Therefore, the boric acid concentration will be 4.44g/0.5 L = 8.88 g.L^{-1} . Since this is a low concentration, the calculable properties of boric acid and the yield of boric acid have not been calculated. Kinetic studies are performed at low solid/liquid ratios and only kinetics and reaction mechanisms are evaluated in these studies.

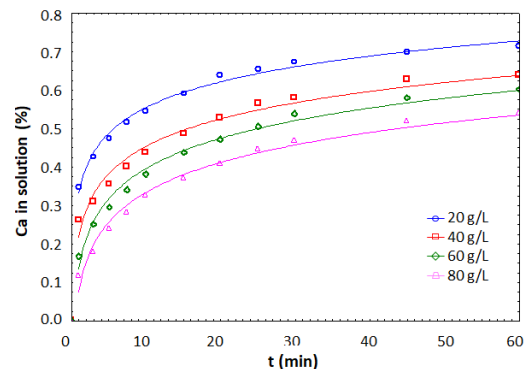


Figure 6. Effect of the solid/liquid ratio on Ca^{2+} released during the dissolution of colemanite in SFG saturated solution.

3.2.3. Effect of particle size

The effect of particle size on Ca^{2+} ions in the colemanite structure passes into solution was investigated using fractions of 100-150, 150-250, 250-400, and 400-600 μm . The graph of the passing values of Ca^{2+} ions into solution versus time is given in Figure 7. As seen in Figure 7, as the surface area of the amount of solid per solution amount increases with the increase in grain size, the amount of Ca^{2+} passing into the solution decreases. Therefore, it is expected that the decrease in particle size will increase the Ca^{2+} dissolution rate.

3.2.4. Effect of acid concentration

The effect of the propionic acid concentration on the rate of Ca^{2+} ions in the colemanite structure was examined at the concentrations of 0 M, 0.3375 M, 0.675 M, and

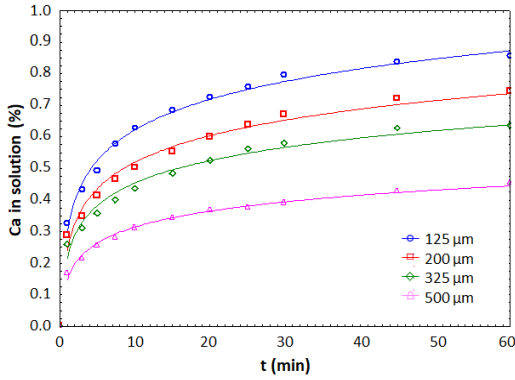


Figure 7. Effect of the particle size on Ca^{2+} released during the dissolution of colemanite in SFG saturated solution.

1.355 M. The graph of the passing values of Ca^{2+} ions to solution versus time is shown in Figure 8. As seen in Figure 8, the increase in propionic acid concentration increases the conversion rate of Ca^{2+} in the solution. This situation is thought to increase the hydronium ion (H_3O^+) in the solution with the increase of the propionic acid concentration and thus accelerate the reaction mechanism [12, 28]. According to Equation 9, the solid $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ formed around the unreacted core has a more porous structure than the absence of propionic acid. For this reason, the dissolution reaction is expected to occur faster. If there is no propionic acid in the solution, the dissolution is carried out by the ions formed by the SO_2 in the SFG passed through the solution according to reactions 3-5. H_3O^+ ions dissolve the colemanite ore according to reactions 6 and 7. When Ca^{2+} and SO_3^{2-} ions in the solution reach sufficient concentration, hannebachite ($\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) is formed according to reaction 8. When propionic acid is added to the reaction medium, reactions 6-8 occur faster as the propionic acid concentration increases.

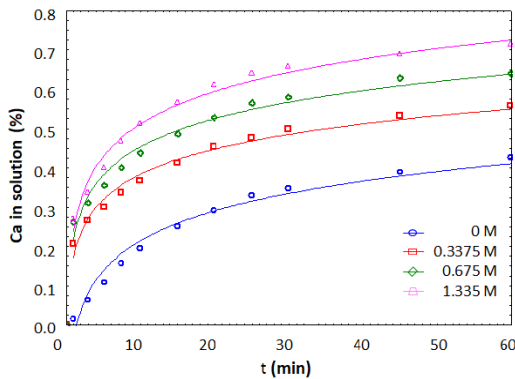


Figure 8. Effect of PA concentration on Ca^{2+} released during the dissolution of colemanite in SFG saturated solution.

3.2.5. Effect of synthetic flue gas

The effect of SFG on the rate of the passing of Ca^{2+} ions in the structure of colemanite into solution was investigated at 0.05, 0.10, and 0.15 L/min flow rates. The graph of the solution pass values of Ca^{2+} ions versus time is shown in Figure 9. As seen in Figure 9, the increase in the synthetic flue gas flow rate

increases the Ca^{2+} dissolution rate. As seen in Eq.(4) and Eq.(5), the increase in synthetic flue gas flow rate increases the H_3O^+ ion concentration and this increases the dissolution rate of colemanite. Here, as the flow rate of SFG increases, the instantaneous SO_2 concentration in the solution increases. In this case, reactions 3-5 shift to the right and the formation rate of H_3O^+ ions increases. This increases the speed of reactions 6-8.

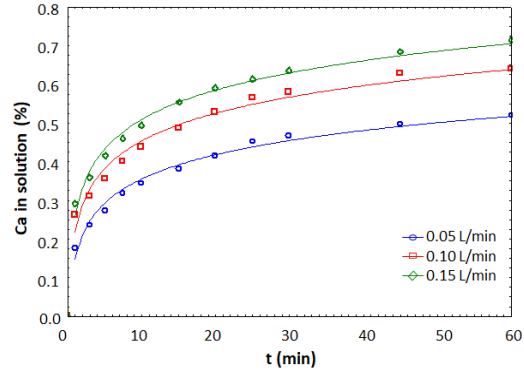


Figure 9. Effect of synthetic flue gas flow rate on Ca^{2+} released during the dissolution of colemanite in SFG saturated solution.

3.3 Kinetic Analysis

Chemical kinetics is a field that enables the derivation of mathematical models describing the rates and mechanisms of the reactions, the direction in which the reaction takes place, and the effects of chemical reactions on the rate and chemical reactions. The chemical reaction can occur in a single phase (homogeneous reaction) or multiple phases (heterogeneous reaction). The dissolution kinetics of Ca^{2+} in solutions saturated with SO_2 in the synthetic flue gas content of colemanite ore were analyzed according to homogeneous and heterogeneous models. The reaction rate equations were tried by the rate control mechanisms and the regression (r^2) values were obtained as in Table 3.

The reaction model with the highest r^2 resistance is considered the step controlling the rate. It was determined that the "Avrami" model was the most suitable model and a kinetic model was derived that represents the process in line with the effects of the parameters. This result is also consistent with the observation of calcium sulfite crystals on colemanite particles.

The reaction rate expression of the Avrami model is seen in Eq.(11).

$$kt^m = -\ln(1-x) \quad (11)$$

If the logarithm of Eq.(11) is taken;

$$\ln k + m \ln t = \ln[-\ln(1-x)] \quad (12)$$

Eq.(12) is obtained.

Table 3. Reaction rate equations were tried in modeling and r^2 values found

Equations	Speed Control Models	r^2
$kt^m = -\ln(1-X)$	Avrami	0.931
$kt = 1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	Ash film diffusion control for fixed-size spheres	0.850
$kt = -\ln(1-X)$	1. Pseudo homogenous reaction model	0.528
$kt = X / 1-X$	2. Pseudo homogenous reaction model	0.912
$kt = X^2$	Ash film diffusion control for fixed-size flat plate	0.724
$kt = X + (1-X)\ln(1-X)$	Ash film diffusion control for fixed-size cylinder	0.820

The graphs of $\ln t$ versus $\ln[-\ln(1-x)]$ for different temperature values are given in Figure 10. The $\ln k$ was determined from the value at which each temperature line intercepts the ordinate.

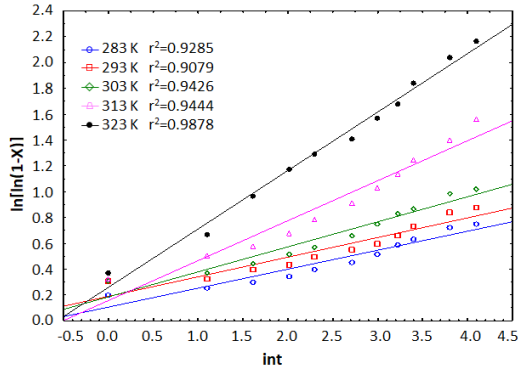


Figure 10. Variation of $\ln[-\ln(1-X)]$ versus $\ln t$ for different reaction temperatures.

The graph shows that each temperature line forms a curve. The reaction rate constant k , which is dependent on the temperature, is found from the slope of temperature lines in Figure 10 and is used to identify the relation between k and T in the Arrhenius equation [29,30].

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (13)$$

Eq.(14) is obtained by taking the natural logarithm of Eq.(13).

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (14)$$

The Arrhenius graph in Figure 11 is obtained by graphing $\ln k$ versus $1/T(K)$ for each temperature value. The activation energy (E) was calculated as 26.83 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and the Arrhenius constant (A) was calculated as $8.9 \cdot 10^3$ from the slope and y-intercept of the Arrhenius graph, respectively. The determination of the activation energy of the process as 26.83 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, that is, not above 40 kJ/mol , confirms that the dissolution rate of the process is controlled by diffusion from the Avrami model [31]. Similar results were obtained by dissolving colemanite, nitric acid, ammonium hydrogen sulfate, oxalic acid, and ulexite in perchloric acid and

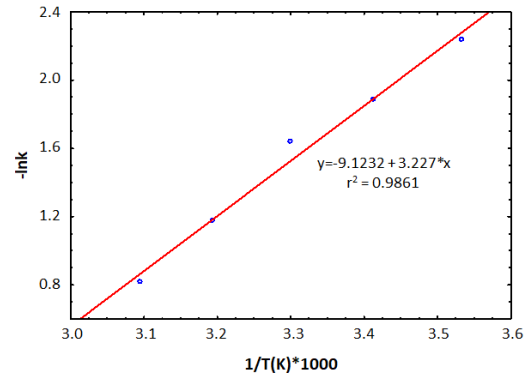


Figure 11. Arrhenius graph of the dissolution reaction of colemanite.

CO_2 solutions [16,32-35].

$$k = A(KS)^a(D)^b(C)^c(GD)^d e^{-E/RT} \quad (15)$$

Eq.(16) is obtained if the open form of the rate constant (k) in the Avrami model is written in Eq.(15).

$$\ln(1 - X_{Ca}^{2+}) = A(KS)^a(D)^b(C)^c(GD)^d e^{-E/RT} t^m \quad (16)$$

The a, b, c, d, m exponential constants in Eq.(16) were calculated using the Statistica 10 package program with multiple regression method, and the Arrhenius constant and the activation energy were calculated using the Arrhenius graph. The obtained data are written in the appropriate places in Eq.(16), and the mathematical version of the Avrami model is obtained in Eq.(17).

$$\ln(1 - X_{Ca}^{2+}) = 8.9 \cdot 10^3 (KS)^{-0.675} (D)^{-0.196} (C)^{0.279} (GD)^{0.435} e^{-26.83/RT} t^{0.362} \quad (17)$$

The theoretical dissolution percentage values of Ca^{2+} in Figure 12 were calculated using Eq.(17) in the Statistica 10 package program, and the experimental dissolution percentage values were calculated using the Avrami model equation. Sorting the theoretical percent dissolution and experimental dissolution percentage values on the same diagonal in the graph shows that the experimental and theoretical transformation results of the model chosen for this process are in harmony with each other.

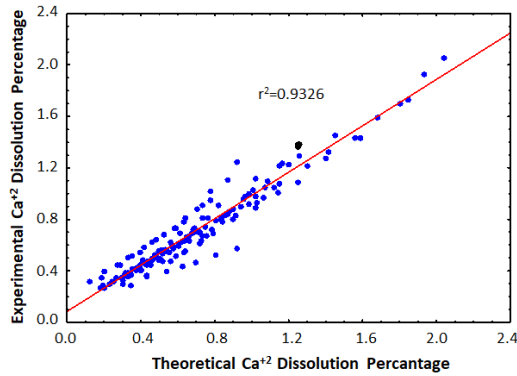


Figure 12. Harmony of experimental and theoretical conversion values.

4. Conclusion

In this study, an alternate reactant was proposed for the production of boric acid, and the kinetics of Ca^{2+} were studied in the dissolution of colemanite in a propionic acid solution saturated with synthetic flue gas in an atmospheric pressure environment. This study has shown that the kinetic model of the dissolution process of colemanite mineral in propionic acid solutions saturated with synthetic flue gas can be expressed by the Avrami model due to the crystallization of the product and by-products on the mineral surface. It was also determined that the precipitation of $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the mineral surface made it difficult for the diffusion of H_3O^+ to the unreacted mineral surface. Following results were obtained;

- As the reaction temperature, acid concentration, and synthetic flue gas flow rate increase, the amount of Ca^{2+} passing into the solution and its rate of passing increase. The same results were obtained in studies on the effect of temperature increase and increase in acid concentration on the dissolution of colemanite.
- As the solid-liquid ratio and grain size increase, the Ca^{2+} ions that pass into the solution decrease.
- Weakly acidic propionic acid and synthetic flue gas containing low SO_2 can dissolve colemanite ore for boric acid production. It is suitable as a new solvent reactant for a boric acid production process which the generation of environmentally harmful by-products (borogypsum) is minimal.
- Homogeneous and heterogeneous models were tried on the experimental results to determine the dissolution kinetic model of Ca^{2+} that passes into solution in an aqueous medium. It has been determined that the process fits the Avrami model $[\ln(1-X) = kt^m]$. The activation energy was found to be $26.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- A mathematical model based on the specified parameters was derived.

$$-\ln(1-X_{\text{Ca}^{2+}}) = 8.9 \cdot 10^3 (\text{KS})^{-0.675} (\text{D})^{-0.196} (\text{C})^{0.279} (\text{GD})^{0.435} e^{-26.83/\text{RT}} t^{0.362}$$

Symbols

A	: Frequency factor
a, b, c, d, m	: Model constants
C	: Propionic acid concentration (M)
D	: Average particle size (μm)
E	: Activation energy
GD	: Synthetic flue gas flow rate (mL/min)
k	: Reaction rate constant
L	: Liquid amount (mL)
PA	: Propionic acid
R	: Ideal gas constant [8.314 kJ.(kmol.K) ⁻¹]
r	: Regression coefficient
s	: Solid amount (g)
SFG	: Synthetic flue gas
T	: Temperature (K)
t	: Time (min)
X	: Conversion fraction

Acknowledgement

This study was conducted in the laboratories of Çankırı Karatekin University. The author thanks Prof. Dr. M. Muhtar Kocakerim for support and helpful discussion.

References

- [1]. Doğan, H.T., Yartaşı, A., (2009). Kinetic investigation of reaction between ulexite ore and phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, 96(4),294-299. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.11.006>.
- [2]. Eti Maden İşletmeleri, Strateji Geliştirme Dairesi. (2021). Bor Sektör Raporu. https://www.etimaden.gov.tr/storage/2021/Bor_Sektor_Raporu_2020.pdf.
- [3]. İçelli, O., Erzeneoğlu, S., Boncukçuoğlu, R., (2003). Measurement of X-Ray transmission factors of some boron compounds. *Radiation Measurements*, 37(6), 613-616. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(03\)00049-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(03)00049-0).
- [4]. Garrett, D.E. (1998). Borates: handbook of deposits, processing, properties, and use. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-276060-0.X5000-1>.
- [5]. Şimşek, H.M., Guliyev, R., Beşe, A.V., İçen, H., (2017). Investigation of the solubility of borogypsum diammonium in hydrogen phosphate solutions. *Journal of Boron*, 2(2):82-86.
- [6]. Sert., H, Yıldırım. H., Toscalı, D., (2012). An investigation on the production of sodium metaborate dihydrate from ulexite by using trona and lime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5833-5839. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.012>.
- [7]. Karagöz. Ö., Kuşlu. S., (2021). Synthesis of pure potassium pentaborate (KB5) from potassium dihydrogen phosphate (KH2PO4) and colemanite. *Chemical Papers*, 75, 5963-5969. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01771-z>.
- [8]. Şimşek. H.M., Yeşilyurt, M., (2021). Investigation of the kinetic mechanism of colemanite in Sodium Bisulfate

- solution. *Journal of Boron*, 6(4), 395-401. <https://doi.org/10.30728/boron.959361>.
- [9]. Arasu, A.V., Sornakumar, T., (2007). Design, manufacture and testing of fiberglass reinforced parabola trough for parabolic trough solar collectors. *Solar Energy*, 81(10),1273-1279. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2007.01.005>.
- [10]. Künkül, A., Yapici, S., Kocakerim, M.M., Copur, M., (1997). Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO₂. *Hydrometallurgy*, 44(1-2),135-145. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00037-0).
- [11]. Tombal, T., Özkan, Ş., Kurşun Ünver İ, Osmanlioğlu, A., (2016). Properties, production, uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. *Journal of Boron*, 1(2),86-95. <https://dergipark.org.tr/en/pub/boron/issue/24508/259751>.
- [12]. Çalimli, M.H., Mehmet, T., Kocakerim, M.M., (2020). Investigation dissolution behaviours and kinetics parameters of ulexite in boric acid solution. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4(2),121-129. <https://doi.org/10.32571/ijct.734917>.
- [13]. Balasubramanian, R., Lakshmi Narasimhan, T., Viswanathan, R., Nalini, S., (2008). Investigation of the vaporization of boric acid by transpiration thermogravimetry and Knudsen effusion mass spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(44),13873-13884. <https://doi.org/10.1021/jp8058883>.
- [14]. Mumcu Şimşek, H., Guliyev R., A. (2022). Taguchi Optimization Study about the Dissolution of Colemanite in Ammonium Bisulfate (NH₄HSO₄) Solution. *Iran J Chem Chem Eng Research Article Vol*, 41(8). <https://doi.org/10.30492/ijcce.2021.530973.4757>.
- [15]. Kurtbaş, A., Kocakerim, M.M., Küçük, Ö., Yartaşı, A. (2006). Dissolution of colemanite in aqueous solutions saturated with both sulfur dioxide (SO₂) gas and boric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(6),1857-1862. <http://dx.doi.org/10.1021/ie050050i>.
- [16]. Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T., Çolak, S. (2012). Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4),1202-1207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.082>.
- [17]. Kizilca, M., Copur, M., (2015). Kinetic investigation of reaction between colemanite ore and methanol. *Chemical Engineering Communications*, 202(11),1528-1534. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2014.956739>.
- [18]. Helvacı, C. (2017). Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits. *Journal of Boron*, 2(2), 59-70. <https://dergipark.org.tr/en/pub/boron/issue/31236/302668>.
- [19]. Sis. H., Bentli, I., Demirkiran, N., Ekmekyapar, A. (2019). Investigating dissolution of colemanite in sulfuric acid solutions by particle size measurements. *Separation Science and Technology*, 54(8),1353-1362. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2018.1532961>.
- [20]. Abi, C.E.(2014). Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials*, 59,195-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.012>.
- [21]. Bulutcu, F., Dogrul, A., Güç, M.O. (2002). The involvement of nitric oxide in the analgesic effects of ketamine. *Life Sciences*, 71(7),841-853. [https://doi.org/10.1016/s0024-3205\(02\)01765-4](https://doi.org/10.1016/s0024-3205(02)01765-4).
- [22]. Tunç, M., Kocakerim, M.M., Küçük, Ö., Aluz. M. (2007). Dissolution of colemanite in (NH₄)₂SO₄ solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 55-59. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-007-5009-0>.
- [23]. Bulutcu, A., Ertekin, C., Celikoyan, M.K. (2008). Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(12),2270-2274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.12.012>.
- [24]. Phechkrajang, C.M., Yooyong, S. (2017). Fast and simple method for semiquantitative determination of calcium propionate in bread samples. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(2),254-259. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.03.013>.
- [25]. Tunç, M., Kocakerim, M.M., Küçük, Ö., Aluz. M. (2007). Dissolution of colemanite in (NH₄)₂SO₄ solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24,55-59. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-007-5009-0>.
- [26]. Şimşek, H.M., Guliyev, R., Beşe, A.V. (2018). Dissolution kinetics of borogypsum in di-ammonium hydrogen phosphate solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(44),20262-20270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.089>.
- [27]. Cetin, E., Eroğlu, İ., Özkar, S. (2001). Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid. *Journal of Crystal Growth*, 231(4),559-567. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01525-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01525-1).
- [28]. Okur, H., Tekin, T., Ozer, A.K., Bayramoglu, M. (2002). Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄. *Hydrometallurgy*, 67(1-3), 79-86. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00137-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00137-8).
- [29]. Abanades, S., Kimura, H., Otsuka, H. (2015). Kinetic investigation of carbon-catalyzed methane decomposition in a thermogravimetric solar reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 40(34),10744-10755. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.023>.
- [30]. Naktiyok, J., Bayrakçeken, H., Özer, A.K., Gülaboğlu, M.Ş. (2013). Kinetics of thermal decomposition of phospholipids obtained from phosphate rock. *Fuel Processing Technology*, 116,158-164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.007>.
- [31]. Levenspiel, O. (1998). Chemical reaction engineering: *John Wiley & Sons*. ISBN:978-0-471-25424-9.
- [32]. Alkan, M., Doğan, M. (2004). Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(7),867-872. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(03\)00108-9](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00108-9).
- [33]. Bayca, S.U., Kocan, F., Abali, Y. (2014). Dissolution of colemanite process waste in oxalic acid solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(4),1111-1116. <https://doi.org/10.1002/ep.11889>.

- [34]. Demirkıran, N., Künkül, A. (2007). Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 83(1-2),76-80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2007.04.007>.
- [35]. Elçiçek, H., Kocakerim, M.M. (2018). Leaching kinetics of ulexite ore in aqueous medium at different CO₂ partial pressures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35,111-122. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s20160084>.

Appendices

Appendix-A1

Table A1. Kinetic study experiment plan.

Experiment No	Reaction Temperature (K)	Solid/Fluid Ratio (g/L)	Particle Size (µm)	Acid Concentration (M)	SFG Flow Rate (L/min)
1	183	40	250-400	0.675	0.10
2	293	40	250-400	0.675	0.10
3	303	404	250-400	0.675	0.10
4	313	40	250-400	0.675	0.10
5	323	20	250-400	0.675	0.10
6	303	60	250-400	0.675	0.10
7	303	80	250-400	0.675	0.10
8	303	40	250-400	0.675	0.10
9	303	40	250-400	0.675	0.10
10	303	40	100-150	0.675	0.10
11	303	40	150-250	0.675	0.10
12	303	40	400-600	0	0.10
13	303	40	250-400	0.3378	0.10
14	303	40	250-400	1.335	0.10
15	303	40	250-400	0.675	0.05
16	303	40	250-400	0.675	0.15



Trietil borat, benzin ve trietil borat-benzin karışımının yanma özelliklerinin incelenmesi

Duygu Sofuoğlu ^{1,*}, Hüseyin Değirmenci ², Ahmet Alper Yontar ³

¹Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 06500, Türkiye

²Tarsus Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin, 33400, Türkiye

³Tarsus Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin, 33400, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 7 Ekim 2023

Kabul 21 Ocak 2024

Online 29 Mart 2024

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1372584

Anahtar kelimeler:

Benzin
Bor
Damlacık
Trietil borat
Yanma

ÖZET

Son yıllarda geleneksel yakıtların yerine alternatif yakıt arayışları, artan bir öneme sahiptir ve bu bağlamda bor türevli yakıtlar, yeni nesil enerji kaynakları için umut vadeden bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Buna istinaden bu çalışma, geleneksel bir yakıt olan benzinle yeni nesil bir yakıt olan trietil boratın (TEB) saf ve karışık formdaki damlacıklarının yanma özelliklerini incelemektedir. Çalışmada, yakıt damlacık çapının, alev yapısının ve alev sıcaklığının zaman içindeki evrimi, yüksek hızlı kamera ve termal kamera cihazlarıyla gözlemlenmiştir. Deneylerde referans olarak benzin yakıtı kullanılmış ve ayrıca, kütle bazında TEB eklenerek %20TEB, %40TEB, %60TEB ve %80TEB yakıt karışımları hazırlanmıştır. Yüksek hızlı kamera görüntülerinin analizi, TEB içeren yakıt damlacıklarının yanma işlemi sırasında benzin yakıtından farklı olarak geniş bir ışısız bölgeye sahip olduğunu göstermiştir. Saf ve karışık yakıtlardan elde edilen alevlerde, en yüksek alev sıcaklığı %80TEB karışımındaki damlacıklarda kaydedilmiştir. Ayrıca, en kısa yok olma süresi yine %80TEB karışımında gözlemlenmiştir. Deneyler sonucunda, en kısa tutuşma gecikmesinin %60TEB yakıt damlacıklarında, en uzun tutuşma gecikmesinin ise saf benzinde olduğu incelenmiştir. Genel olarak, TEB ilavesinin benzinle karşılaştırıldığında tutuşma gecikmesini azalttığı, toplam yok olma süresini artırdığı ve yanma sırasındaki sıcaklığı yükselttiği belirtilmiştir. Araştırmada incelenen yakıt damlacıklarının boyutsuz kare damlacık çapının $(D/D_0)^2$ zamana bağlı değişiminin eğrileri, genellikle D^2 -yasasına uygun özellikler sergilemiştir.

Investigation of combustion properties of triethyl borate, gasoline and triethyl borate-gasoline mixture

ARTICLE INFO

Article History:

Received October 7, 2023

Accepted January 21 2024

Available online March 29, 2024

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1372584

Keywords:

Copper
Gasoline
Boron
Droplet
Triethyl borat
Combustion

ABSTRACT

In recent years, the search for alternative fuels to replace traditional fuels has been of increasing importance and in this context, boron-derived fuels are considered as a promising alternative for next generation energy sources. Accordingly, this study investigates the combustion characteristics of pure and mixed droplets of triethyl borate (TEB), a new generation fuel, and petrol, a conventional fuel. In the study, the evolution of the fuel droplet diameter, flame structure and flame temperature over time were observed with high-speed camera and thermal camera devices. In the experiments, petrol fuel was used as a reference and 20%TEB, 40%TEB, 60%TEB and 80%TEB fuel blends were prepared by adding TEB on a mass basis. Analysis of high-speed camera images showed that TEB-containing fuel droplets have a large non-luminous region during the combustion process, unlike gasoline fuel. In the flames obtained from pure and mixed fuels, the highest flame temperature was recorded in droplets of 80%TEB mixture. In addition, the shortest extinction time was again observed in the 80%TEB mixture. As a result of the experiments, it was found that the shortest ignition delay was observed in 60%TEB fuel droplets and the longest ignition delay was observed in pure gasoline. In general, it was reported that the addition of TEB decreased the ignition delay, increased the total extinction time and increased the temperature during combustion compared to gasoline. The curves of the time-dependent variation of the dimensionless square droplet diameter $(D/D_0)^2$ of the fuel droplets examined in the study generally exhibited characteristics in accordance with the D^2 -law.

1. Giriş (Introduction)

Teknolojinin ilerlemesi ve nüfusun artması enerjiye olan talebin hızını artırmaktadır. Küresel ısınmaya

ve iklim değişikliklerine neden olan fosil yakıtların oluşturduğu sera gazlarının toplumsal ve çevresel zararları nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının

*Corresponding author: duygu.sofuoğlu@gazi.edu.tr

kullanımı bir zorunluluk haline gelmiştir. Tüm alanlarda olduğu gibi, özellikle yoğun enerji tüketimi olan ısı makinelerinde, yakıt tüketiminin ve emisyon oluşumunun azaltılması açısından ar-ge çalışmaları artan bir ivme ile devam etmektedir. Bu çabanın kamusal alandaki yansımaları; çoklu yakıt karışımı uygulamaları, sentetik yakıt geliştirme gibi yakıt üretim süreçleri ile kendine yer bulmaktadır [1]. Uzay-havacılık sanayi, otomotiv, sevk sistemleri ve diğer birçok kamusal alanda çoklu karışım yakıtlar kullanılmaktadır [2]. Bu alanlarda kullanılan yakıtlar, birçok hidrokarbon türünün karmaşık bileşenlerinden oluşmaktadır. Genelde bu bileşenler n-alkanlar, dallı veya izo-alkanlar, aromatikler, polisiklik alkanlar, olefinler, naftenler, parafinler ve oksijenli hidrokarbonlar gibi kimyasal temel yapılardan oluşmaktadır. Bir hidrokarbon yakıtın kimyasal özellikleri; yakıtın tutuşma, yanma davranışı, atomizasyon sistemleri ve emisyon çıktıları ile karakterize edilmektedir. [3,4]. Bu verileri alabileceğimiz en temel araştırma metodu damlacık yanma testidir. Çünkü mevcut anlayışın temelleri, damlacıkların buharlaşması üzerine yapılan çalışmalara dayanmaktadır. Tekli ve çok bileşenli yakıtların damlacık skalasında buharlaşma sürecinin, atomizasyon mekanizmalarının açık bir şekilde temelde gözlemlenmesi bu metodu güvenli kılarak öne çıkarmaktadır. Literatürde damlacık boyutunda birçok çalışma yapılmıştır. Xu ve Avedisian [5] benzin, n-bütanol ve n-bütanol+benzin yakıtlarının damlacık skalasında yanma davranışını incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, n-bütanolün benzine katkı maddesi olmasıyla yanma performansını artırdığını ve yakıt tüketimini azalttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, bütanolün benzine karşılaştırıldığında daha az is oluşturma eğiliminde olduğunu gözlemlemişlerdir Pan ve arkadaşları [6] dizel/biyodizel karışımına eklenen alkollerin (metanol, etanol ve propanol) yanma kalitesini arttırdığını, ön ısıtma gecikmesini ve is oluşumunu azalttığını bildirmişlerdir. Bütanolün is oluşumu eğiliminin benzine göre daha düşük olması nedeniyle, benzin ile harmanlanarak kullanımının emisyonları azaltmak için önemli olduğunu açıklamışlardır. Botero ve arkadaşları [7] dizel ve biyodizel tekil yakıtları ile dizel-etanol, biyodizel-etanol, dizel-biyodizel çoklu karışım yakıtların damlacık boyutunda yanma davranışını araştırmışlardır. Dizel ve biyodizele etanolün eklenmesi ile damlacığın kararlı yanma davranışı sergileyerek mikro patlamalara neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Uçuculuk, yakıt damlacıklarının mikro patlamaları, makro patlamaları, buharlaşma hızı ve iç buhar kabarcığı dinamikleri arasında önemli bir faktördür. Rao ve arkadaşları [8], damlacık boyutunda karışım yakıtların uçuculuk farklarının yanma davranışı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında yüksek uçuculuğa sahip etanol ve bütanol, düşük uçuculuğa sahip jet A-1 yakıtları kullanılmıştır. Araştırmalarında bileşenler arasında nispeten düşük uçuculuk farkı olan karışımların, mikro patlamalara sadece kabarcık genişlemesiyle katkıda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Buna karşılık yüksek uçuculuk farkı olan karışımlar için, hem

kabarcık genişlemesi hem de ara yüzdeki kararsızlık damlacıkta yol açmış ve damlacık parçalanmasını hızlandırmıştır. Park ve arkadaşları [9], benzin ve dizel yakıt karışımının damlacık atomizasyonuna etkisini ve emisyon özelliklerini incelemişlerdir. Karışımda benzin miktarının artmasıyla küçük çaplı damlacık sayısının arttığını ve buna bağlı olarak yüzey geriliminden kaynaklı kararsızlıkların oluşumunu gözlemlemişlerdir.

Yanma reaksiyonlarında kimyasal yapısında oksijen içeren hidrokarbonların kullanılması, geleneksel hidrokarbon yakıtlara kıyasla emisyonlarının azaltılmasında önem arz etmektedir [10]. Ayrıca, oksijen içeren hidrokarbonlar kimyasal yapıları nedeniyle daha düşük bir termal değere sahiptir. Bu durum aynı enerji seviyesine ulaşmak için oksijensiz hidrokarbonlardan neredeyse iki kat daha fazla oksijen içeren hidrokarbon tüketilmesi anlamına gelmektedir [11] Bu noktada, bor içeren yeni nesil oksijen içeriğine sahip yakıtlar, uygulanabilir çözüm olarak yerini almaktadır. Öte yandan kimyasal yapısında yüksek hidrojen içeriği [12,13] barındıran TEB ($C_6H_{15}BO_3$) gibi organobor türevlerinin enerji kaynağı olarak faydalanmak amacıyla çalışmalar sürdürülmektedir. TEB'in yapılarıdaki oksidasyon kalitesini yüksek kılan metil kökleri [14,15] bünyesinde bulunan oksijen ve borun sahip olduğu yüksek kimyasal enerji özellikleri yakma sistemleri için önem arz etmektedir. Ayrıca TEB (H/C:~2,50) geleneksel yakıt olan benzinden (H/C:~2,25) daha çok karbon başına hidrojen sayısına sahiptir. Bu özellikler TEB'i enerjistik açıdan öne çıkarmaktadır. Isı makinelerinde organobor türevi içeren hidrokarbonların sağlıklı oksidasyonu ile daha yüksek sıcaklıkların ve dolayısıyla daha yüksek termal verimliliklerin sağlanabileceği düşünülmektedir. Değirmenci ve arkadaşları [16] trimetil borat, metanol ve etanol yakıtlarının yanma ve atomizasyon davranışlarını damlacık ölçekli yanma testleri ile incelemişlerdir. Ayrıca çalışmalarında saf trimetil borat yakıtına kütlece %20, %40, %60 ve %80 oranlarında alkol ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda trimetil boratın alkollerle oluşturduğu tüm karışım oranlarında kararlı alev oluşumları ortaya çıkardığını gözlemlemişlerdir. Yontar ve arkadaşları [17], geleneksel yakıtlar (dizel ve benzin) ve yeni nesil yakıtlar (triethyl borat ve trimetil borat) yakıtlarının yanma davranışını damlacık deneyleri ile incelemişlerdir. Çalışmalarında, en yüksek alev sıcaklığının ve en kısa yok olma süresinin Trimetil borat damlacığında oluştuğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca araştırmalarında en kısa tutuşma gecikmesi trimetil borat damlacığında, en uzun tutuşma gecikmesi süresi ise dizel yakıt damlacığında ölçülmüştür. Yontar ve arkadaşları [18] dizel, trimetil borat ve dizel+trimetil borat yakıtları ile damlacık boyutunda yanma testleri yapmışlardır. Yakıt karışımlarında dizel yakıtına %20, %40, %60 ve %80 oranında trimetil borat yakıtı eklenmiştir. Çalışmanın sonucunda, karışımda dizel miktarının artmasıyla damlacık bozunması ve yarım küre geometrisinde yüksek sapmalar olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, trimetil borat ilavesinin tutuşma gecikmesini azalttığını

ve sönme süresini kısalttığını vurgulamışlardır.

Literatürde, saf trietil Borat (TEB) gibi yeni nesil organobor türevli yakıtlar üzerine yapılan yanma deneylerinin kısıtlı olduğu gözlemlenmekte olup damlacık yanma testleri şu ana kadar sadece çalışma grubumuz tarafından ele alınmıştır. Bu çalışmaların, belirli oranlarda benzin gibi geleneksel yakıtlar içerisinde eklenmesi durumunda ortaya çıkabilecek davranışların karakterizasyonunun sağlam temellere oturtulması ileriki araştırmalar için kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, organobor türevli alternatif yakıtların geleneksel yakıtlara ek yakıt olarak eklendiğinde katalitik etkilerin veya yeni ideal yakıt arayışlarının yanı sıra yanma karakterizasyonunun incelenmesi de önemli bir unsurdur. Bu perspektiften yola çıkarak, mevcut literatürde bulunan sınırlı sayıda çalışmanın paralelinde, farklı oranlardaki TEB ve benzin karışımlarının damlacık yanma testinde ki etkisi bu çalışmada deneysel olarak araştırılmıştır. Bu deneysel çalışmada damlacık testleri, benzin yakıtına ek olarak yüksek reaktiviteye sahip olan TEB yakıtı seçilerek gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada benzin, TEB ve benzin+TEB karışımli yakıtların damlacıklarının yanma davranışları karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Deneylerde, saf ve karışımli yakıtların alev davranışındaki değişimini incelemek için yüksek hızlı kamera yakıt damlacıklarının sıcaklıklarını ölçmek için ise termal kamera kullanılmıştır. Yüksek hızlı kameradan kaydedilen görüntüler, tutuşma gecikmesi, yok olma süresi, mikro patlamalar ve damlacık yapısındaki değişiklikler gibi damlacık alevini etkileyen atomizasyon davranışlarını gözlemlenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntemler (Material and Methods)

Deneylerde kullanılan TEB yakıtı Acros Organics firmasından (%97 saflık) satın alındı. Yakıt karışımları, kütle itibarıyla; %20 Trietil borat-%80 Benzin (%20 TEB), %40 Trietil borat -%60 Benzin (%40TEB), %60 Trietil borat -%40 Benzin (%60TEB) ve %80 Trietil borat -%20 Benzin (%80TEB) olarak hazırlandı. Saf birincil yakıtlar ise; Trietil borat (%100TEB) ve Benzin (%0TEB) kullanıldı. Karışımların bileşimini kütlece belirlemek için WL-2002L Dijital Hassas Terazı (2 kg/0,01 gr) kullanıldı. Deneylerde kullanılan yakıtların fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Yakıt özellik tablosu [12,13,20] (Fuel specification table [12,13,20]).

Özellikler	Benzin	TEB
Molekül formülü	C_8H_{18}	$C_6H_{15}BO$
Moleküler ağırlığı (gr/mol)	114	146
Alevlenme noktası (K)	261	284
Kaynama noktası (K)	372	391
Yoğunluk 213 K (gr/cm³)	0,691	0,858
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı (K)	669	-
Adyabatik alev sıcaklığı (K)	2266	-
Stokiyometrik karışım için hava yakıt oranı	14,7	15,47

İlk adımda, deneyler için 2 ml'lik polipropilen tüpler içerisine yakıt numuneleri ilave edilerek bir sızdırmazlık bandıyla iyice kaplandı. Hazırlanan karışım yakıtların homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için en az bir saat ultrasonik banyoda bekletildi [19]. Ultrasonik banyonun ısınmasını önlemek ve tüp içindeki yakıt buharlaşmasını en aza indirmek için belirli periyotlarda buz takviyesi yapılarak ultrasonik banyonun 10-15 °C bandında olması sağlandı. Karıştırılan yakıtlar daha sonra damlacık yanma testine alınmış ve sırasıyla incelenmiştir. Deneyler, normal yerçekimi altında, stabil atmosferik koşullarda (25±5 °C, 1 atm ve %53 bağıl nem) gerçekleştirildi.

Çalışmada, alev sıcaklığı ve en yüksek alev sıcaklıklarındaki değişiklikleri tespit etmek için, termal kamera kullanıldı. Termal kameraya ait teknik özellikler Tablo 2'de sunulmaktadır. Testlerden önce FLIR E96 23° termal kamera, termokuplu bir ısı plakası üzerinde kalibre edildi.

Tablo 2. Termal kamera teknik özellikleri (Thermal camera technical specifications).

Teknik Özellikler	Değer
Marka	FLIR
Model	E96 23°
Çözünürlük	2640 × 480 piksel
Spektral Aralık	7,5–14 µm
Termal Hassasiyet	30°C'de (86°F) <40 mK

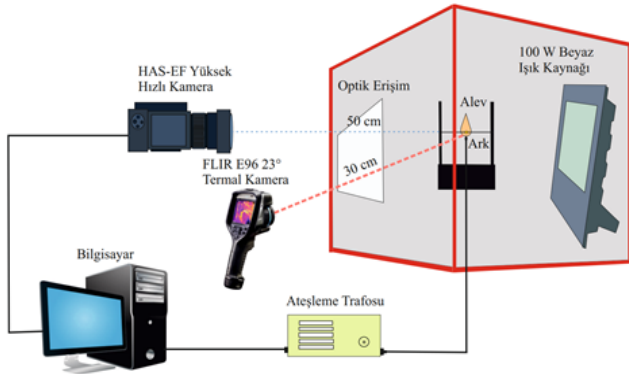
Damlacık deney alanı, rüzgâr, ışık gibi dış etmenlerin alev üzerindeki etkisini azaltmak için 550mm x 250mm x 400mm boyutlarındaki kapalı dikdörtgen prizma bir bölmede gerçekleştirildi. Belirtilen prizma, sadece veri kaydının yapıldığı optik erişimin sağlandığı bir pencere açıklığına sahiptir. Bu pencere açıklığına bir yüksek hızlı bir kamera entegre edildi ve alev 50 cm mesafede konumlandırıldı. Yüksek hızlı kameraya ait teknik özellikler Tablo 3'de sunulmaktadır.

Tablo 3. Yüksek hızlı kamera teknik özellikleri (High-speed camera technical specifications).

Teknik Özellikler	Değer
Marka	Ditect
Model	HAS EFC
Çözünürlük	2560x2048 piksel
FPS	14000
Lens Tipi	2/3 "Format F1.4 Açıklık M46xp0,75 Filtre Boyutlu Manual İris Ayarlı Lens
Lens Odak Mesafesi	11,5-69 mm
Lens Değişiminin İletimi	400-800 nm

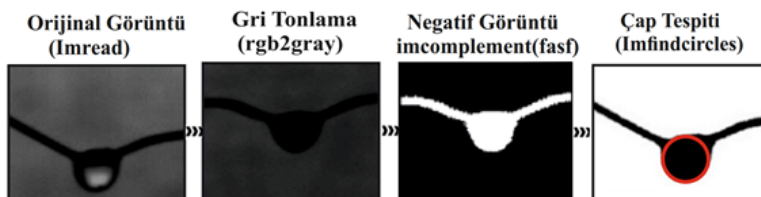
Deneylerde tüp içerisinden alınan yakıt damlacıklarının sabit hacim ile asılması için tek kanallı bir adet mikropipet kullanıldı. 50 µm çapında bir seramik SiC (silüsyum karbür) tel üzerine asılan damlacıklar

4,15±0,25 µl hacminde ve 2±0,1 mm eşdeğer çapında oluşturuldu. Deneylerde kullanılan SiC seramik tel, serbest elektron üretmediği ve düşük termal iletkenliğe sahip olduğu için tercih edilmiştir [21]. Damlacıklar seramik tel üzerinde asılı kaldıktan sonra, telin altına alternatif bir elektrik kaynağı yerleştirildi. Yakıt damlacıklarının ateşleyici ile temasını engellemek için elektrik ark ateşleyici ile (2±0,1 mm) bir mesafe bırakıldı. Asılı yakıt damlacıklarının ateşlenmesi, 20 ms kademeli bir ateşleme trafosundan sağlanan 1ms'lik, 6 kV kısa süreli ve yüksek enerjili kıvılcım kullanılarak sağlandı. Deney kurulumu Şekil 1'de detaylı olarak gösterilmektedir.



Şekil 1. Damlacık deney düzeneği (Droplet experimental setup).

Yüksek hızlı kamera kayıt işlemi iki farklı yöntemle gerçekleştirildi. İlk yöntem, canlı alev görüntülerini benzin, TEB ve benzin+TEB yakıtlarının atmosferik davranışlarını yüksek hızlı bir kamera kullanarak siyah bir arka plan üzerinde kaydederek canlı bir şekilde incelememize olanak tanır. İkinci yöntem ise damlacık yüzey gerilemeleri gibi önemli olayların zaman içindeki gelişimini tam olarak yakalamak için kayıt sırasında 100W LED beyaz ışık kaynağı kullanılarak siyah-beyaz görüntülerin elde edildiği bir durumdur. Elde edilen bu görüntüler daha sonra MATLAB 9.4'ün görüntü analizi araç kutusunda yerleşik bir kenar algılama yöntemi kullanılarak yeniden işlendi. Yüksek hızlı kameradan kaydedilen bu görüntülerin yoğunluğu artırıldı ve eşitleme tekniği kullanılarak ikili görüntülere dönüştürüldü. Görüntü analiz sürecini özetleyen şematik bir görsel Şekil 2'de sunulmaktadır. Bu zaman döngüsü verileri, yanma işlemi sırasında anlık damlacık çapı D'ye (öngörülen alan-eşdeğer küre çapı olarak tanımlanır) karşılık gelen verileri elde etmek için

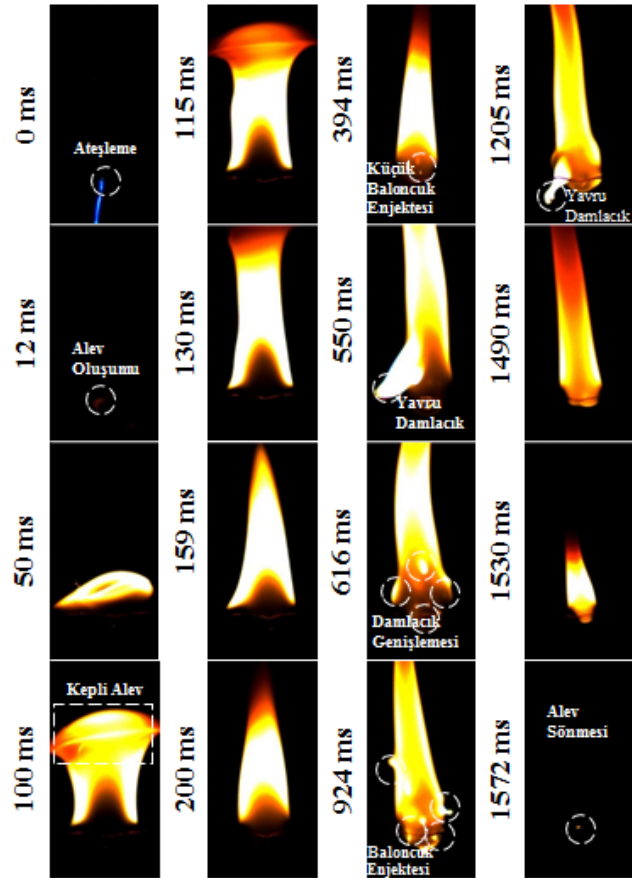


Şekil 2. Yanma ve damlacık bozulması için damlacık görüntü işleme şeması (Droplet image processing scheme for combustion and droplet degradation).

kullanıldı. İlk damlacık çapı 2,1±0,1 mm olacak şekilde damlacık regresyon oranının $(D/D_0)^2$ belirlenmesindeki bağıl hata ±%1 olarak hesaplanmıştır. MATLAB 9.4 kullanılarak her bir damlacık için benzer kenar algılama tespiti gerçekleştirildi. Önceki çalışmamızda, görüntü işleme süreci, alev atomizasyonunun karakterizasyonu, damlacık davranışı ve hata oranı hesaplamaları ayrıntılı olarak açıklanmıştır [22,23].

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

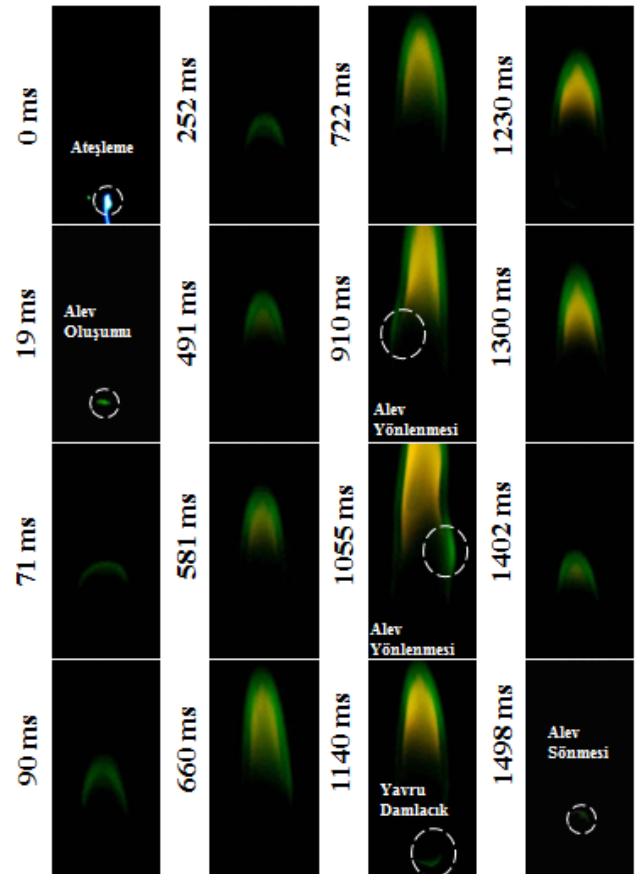
Bu çalışmada, benzin, TEB ve benzin+TEB damlacık boyutunda yanma davranışları araştırılmıştır. Yüksek hızlı kamera ile elde edilen görüntüler analiz edilerek yakıt damlacıklarının yanma süreci esnasında sergiledikleri davranışlar gözlenmiştir. Damlacık deneylerinde benzin kullanımına ait damlacık davranış görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Benzinin yanma işlemine ilişkin damlacık davranışları incelendiğinde, ilk ışımaya katmanın 12 ms seviyesinde görüldüğü tespit



Şekil 3. Benzin (%0TEB) damlacıklarının yanma evreleri (Combustion phases of gasoline (0%TEB) droplets).

edilmiştir. Devam eden yanma sırasında, benzin alevi güçlü bir ışıma ve yüksek bir deformasyonlu büyüme eğilimi sergilemiştir. İlk ışıma katman oluşumundan 120 ms'ye kadar alev çok geniş bir yayılım trendine girmiştir. Bu aşamada alev, mantar şeklini andıran şapkalı bir yapıda gelişim göstermiştir. Bu şapkalı alev türü, 130 ms bandında bozulmaya uğramış ve 150 ms den sonra hem iç koni hem de dış koniden oluşan bir yapı meydana gelmiştir. Bu yapı, deformasyonu belirli seviyelerde tutarak 400 ms'ye kadar yanma davranışını korumuştur. Daha sonra damlacık içerisindeki kaynamaya bağlı olarak alevde yüksek miktarda küçük damlacık atımları gözlenmiştir. Başlangıçta oluşan küçük damlacıklar; alevde dış ortama sıçrama hareketi ya da alevin içindeki dış konide yukarı doğru bir hareket sergilemiştir. Kaynayan damlacıkların sayısı arttıkça mikro patlamaların tetiklenme sayısı da artmıştır. Damlacık çaplarının büyümesiyle birlikte birçok noktada alevden dışa doğru sıçramalar ve alevde yavru damlacıkların ayrılması gözlenmiştir. Bu yüksek yoğunluktaki ayrışma işlemi, uzun süre benzin alevinin yanmasını kaplamış ve alevin deformasyonuna ve boy artışına neden olmuştur. Sıçrayan kabarcıklar, doğal konvektif alandaki alev bölgesine doğru hareket ederek alev yapısını kesintiye uğratmamıştır. Yüksek miktarda damlacık kopması sonrasında alev hızlı bir sönme eğilimi göstermiş ve damlacık yakma işlemi 1600 ms bandında tamamlanmıştır. Benzin damlacığının yanmasında yüksek yoğunluklu sarı, beyaz ve kırmızı parlama bölgeleri gözlemlenmiştir. Kısa sürede oluşan ve yanma işlemini kısa sürede tamamlayan benzin damlacığı alevi, yanma süreci boyunca kararsız bir davranış sergilemiştir. Alev üzerinde meydana gelen yoğun akkor rengindeki lüminesans, is oluşum seviyesinin yüksek olduğunu göstermektedir [24]. Benzin damlacığındaki alevin görüntüleri incelendiğinde, sarıdan kırmızıya doğru bir renk değişiminin olduğu görülmektedir. Bu değişikliğin nedeni, hidrokarbon bazlı bu yakıtların damlacıklarının eksik yanmanın meydana geldiği parlak alev bölgesinde kalması ve bunun sonucunda doğal konveksiyonla taşınmayan is parçacıklarının damlacık yüzeyinde toplanıp kümelenmesidir. Katı madde olarak davranan is partikülleri, damlacık yüzeyinde mikron boyutlu toplanmış partikül topaklanmalarının meydana gelmesi sonucu yarı katı gözenekli bir kabuk meydana gelmektedir [25]. Bu dahili sıvı faz difüzyonunu yani damlacıktan gaz fazına geçiş hızını baskılamıştır. Buharlaşma artık yüzey boyunca sınırlı olduğundan, sıvı damlacık çekirdeğinde dahili olarak tutulan sıvının sıcaklığının artmasıyla damlacık yüzey sıcaklığı da artmıştır. Yanma ilerledikçe is kabuğunun daha yoğun aglomerasyonu, yakıt buharlarının çevreden kaçmaya çalışmasını daha da engellemiştir [26]. Sonuç olarak, kabarcık oluşumu için çekirdekleşme bölgelerinin yoğunluğu ve boyutu kademeli olarak artmıştır. Benzin için özellikle 400 ms-1300 ms yanma aralığında şiddetli olmayan boyun çıkarma ve bu boyunların parçalanması sonucu yavru damlacık oluşumu gözlemlenmiştir. Bu dalgalanmalar yavru damlacıkların oluşmasına ve bu yapıların alev yapısından ayrılmasına neden olmuştur.

TEB damlacık yanması incelendiğinde, benzin damlacık yanmasına göre daha düşük ışıma ile yanma davranışı sergilediği Şekil 4'te gösterilmektedir. Benzin damlacıklarında görülen yoğun sarı ve turuncu lüminesans dizisinin aksine, özellikle ilk alev oluşumu aşamasında daha yoğun bir yeşil ışık davranışı tespit edilmiştir. Borun oksijenle reaksiyonu sonucu alev, yeşil bir renge sahip olmaktadır. Alev oluşum bölgesinde ki bu durum, moleküler yapının geometrisinden kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda moleküler oluşumu yönlendirmek ve kontrol altına almak daha kolaydır [12]. Alev ilk olarak 19 ms'de yeşil renkli ışıma katmanla gözlenmiş daha sonrasında iç koninin karanlık olduğu 580 ms'ye kadar gelişme davranışı sergilemiştir. TEB'in 580 ms ile 1300 ms arasındaki alev davranışı, çok fazla deformasyon olmaksızın kararlı bir alev eğilimi göstermiştir. TEB bünyesindeki oksijen yapıları, alevin benzinden farklı olarak daha kararlı bir yapı sergilemesine ve daha az deformasyona uğramasına neden olmuştur. Yaklaşık 580 ms den sonra alevin iç kısmı sarı ışıma olarak görülmeye başlamış ve öncesinde baskın olan yeşil kısım ise sarı bölgenin dış hatında ince bir alev duvarına dönüşmüştür. Buradaki sarı alev rengi, difüzyon yanması nedeniyle bağlı is oluşumundan kaynaklanmaktadır. TEB damlacığının yanması sırasında karşılaşılan koyu sarı renkli ışıma bölgesi, bor ve oksijen kimyasına bağlı hidrokarbon yapılarından kaynaklanmaktadır [12,13]. Yakıt kimyasında bulunan metil grupları hızlı reaksiyona girerek oksidasyon sürecini hızlandırırken,



Şekil 4. %100TEB damlacıklarının yanma evreleri (Combustion phases of 100%TEB droplets).

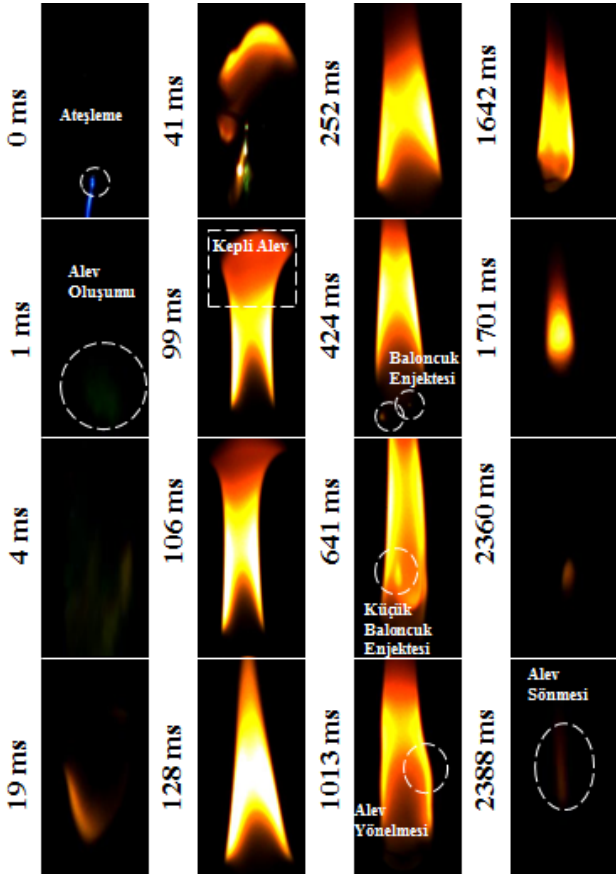
metilen grupları ise alev davranışına farklı şekillerde etki etmektedir. Metilen yapıları hızlı bir şekilde formaldehit, hidroksimetil gibi yapılara dönüşmektedir [27]. Alev içerisinde görülen koyu sarı renkli bölgenin oluşmasının sebeplerinden biri de TEB bünyesindeki metilen gruplarıdır. Bünyesinde oksijen barındıran TEB'in alev özellikleri benzinle karşılaştırıldığında, ışımayan alev bölgesinin oldukça geniş olduğu, alev boyunun kısaldığı ve parlaklığının arttığı görülmektedir. TEB damlacığının yanma sürecinde koyu sarı bölgenin oluşması ve damlacık yapısında deformasyonun başlaması ile birlikte alev üzerinde birtakım ayrışmalar ve yavru damlacık saçılımları meydana gelse de bu davranışların gerçekleşme yoğunluğunun benzin damlacıklarına göre çok düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık 660 ms bandında tamamen gelişen TEB damlacık alevi, yaklaşık 1500 ms de sönme eğilimindedir. Genel olarak kararlı bir davranış sergileyen TEB alevi, sınırlı sayıda deformasyon göstermiştir. Ayrıca, sarı iç bölgeyle de belirtildiği gibi belirli bir süre boyunca is oluşumu tespit edilmiştir.

%20TEB katkılı damlacık yanması görüntüleri Şekil 5'de sunulmaktadır. %20TEB damlacık görüntüleri incelendiğinde, %100TEB damlacık yanmasına göre yüksek parlaklıkta yanma davranışı sergilediği görülmektedir. Ayrıca TEB damlacıklarında görülen yoğun yeşil ışımaya dizisinden tamamen farklı olarak, özellikle ilk alev oluşumu aşamasında daha yoğun bir yeşil ışık davranışı tespit edilmiştir. Alev ilk olarak

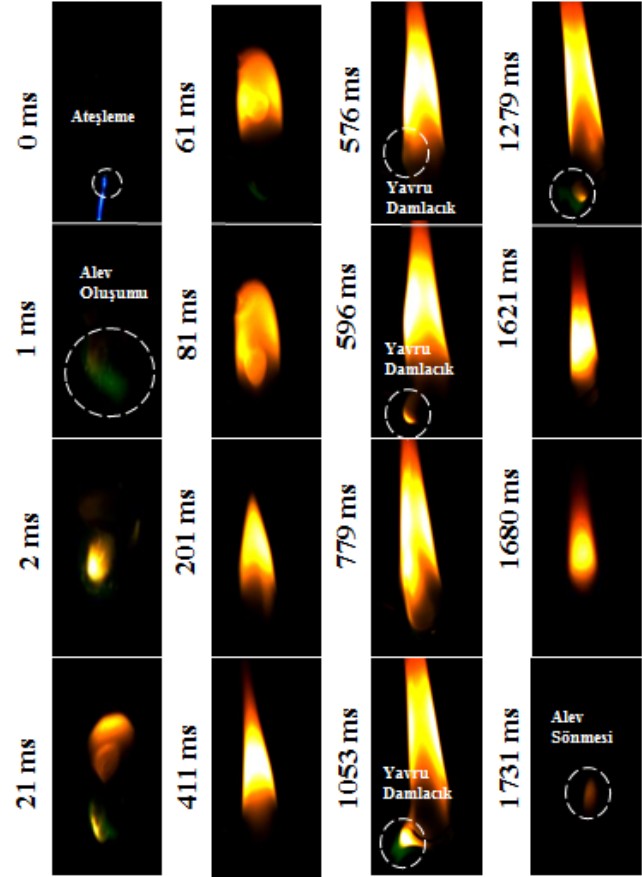
1 ms'de yeşil ışıklı bir katmanla görünür kılınmıştır. Benzin ve TEB yakıtlarından farklı olarak %20TEB oranında, alt yarım kürede alev zarfının TEB ile başladığı ve daha sonra üst yarıkürede yanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Daha sonra damlacık 19 ms'de turuncu bir renkte ışımaya başlamıştır. TEB damlacık içerisinde 41 ms'de görülüp yanması tamamlanmıştır. Damlacık alevi 99 ms aşamasına kadar geniş bir alana yayılmıştır. Bu süre zarfında alev, tıpkı bir mantar şeklini andırarak şekilde gözlemlenmiştir. Bu şapkalı alev tipi 106 ms bandında bozulmaya uğramış ve 128 ms'den sonra hem iç koni hem de dış koniden oluşan bir yapı meydana getirmiştir. İç koni ise TEB'te olduğu gibi 252 ms zamanına kadar karanlık bir gelişim göstermiştir.

424 ms–1642 ms yanma aralığında %20TEB damlacığı, benzin yakıtı ile benzer gelişim sergilemiştir. Canlı alev görüntülerinde benzinden farklı olarak boyun çıkarma ve bu boyunların parçalanması görülmemiştir. %20TEB ilaveli damlacıkta, damlacığının yanması sırasında yüksek yoğunlukta sarı, beyaz ve kırmızı ışımaya bölgeleri oluşmuştur. %20TEB yakıtı genel olarak değerlendirildiğinde, yanma süreci boyunca benzin yakıtına göre daha kararlı bir davranış sergileme eğilimindedir.

%60TEB eklentili damlacığın yanma davranışı Şekil 6'te yer almaktadır. %60TEB canlı alev görüntüleri incelendiğinde, %20TEB karışımından farklı olarak yanma süresi boyunca daha yoğun bir



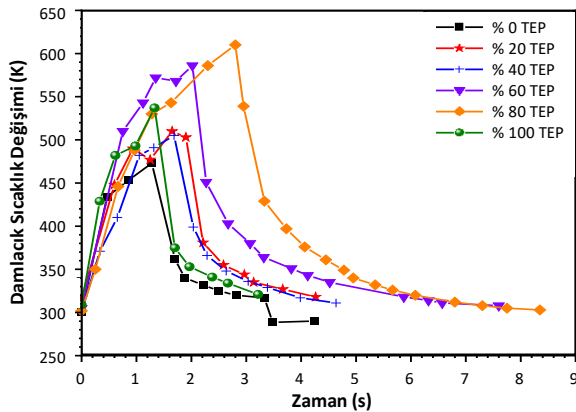
Şekil 5. %20TEB damlacıklarının yanma evreleri (Combustion phases of 20%TEB droplets).



Şekil 6. %60TEB damlacıklarının yanma evreleri (Combustion phases of 60%TEB droplets).

yeşil ışımaya dizisi tespit edilmiştir. Yanma süresince %60TEB yakıtının, alev boyunun daha kısa olduğu görülmüştür. Bu durumun yüksek oksijen içeriğinden kaynaklanmaktadır. Alev, ilk olarak 1 ms'de yeşil ışımaya tabaka ile görülmüştür. Daha sonra damlacığın 2 ms içinde turuncu renkte ışımaya gerçekleşmiştir. 81 ms'ye kadar olan yanma sürecinde, alev geniş bir yayılım göstererek sarı ve turuncu renkte bir ışımaya eğilimi sergilemiştir. Bu genişleyen alev yapısı 201 ms'den sonra daha istikrarlı bir şekilde ilerlemiş ve alev uzunluğu artmıştır. Genele bakıldığında alev gelişiminin %20TEB eklentisinden daha kararlı bir yapı sergilediği tespit edilmiştir. Bu kararlı yapının karışımdaki TEB miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yanma sürecinde 411 ms-1279 ms yanma aralığında, şiddetli boyun çıkarma ve bu boyunların parçalanması sonucunda yavru damlacık oluşumu sergilendiği görülmüştür. Bu dalgalanmalar yavru damlacıkların oluşmasına ve bu yapıların alevden ayrılmasına neden olmuştur. Canlı alev yapısında TEB ışımalarının, boyun çıkarma ve yavru damlacık oluşturma safhalarında gerçekleştiği görülmektedir. %60TEB karışımının son parlama bölgesi 1731 ms'de görülmüş ve yanma tamamlanmıştır.

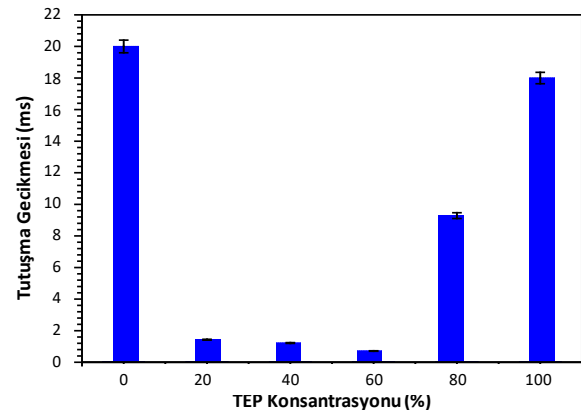
Damlacık yanması sırasında alev sıcaklığı ile süre arasındaki ilişki Şekil 7'de gösterilmektedir. En yüksek sıcaklıklara odaklanan termal kameranın lazer sensörü; önce damlacık yüzeyi ile daha sonra tamamen damlacık alevi ile temas halindedir. Eğriler incelendiğinde en yüksek alev sıcaklığına %80TEB katkılı damlacık için ulaşıldığı (~610 K) ve bu sıcaklığa atmosfer koşullarında ilk tutuşma anından itibaren (~3 s) ulaşıldığı görülmüştür. En yüksek alev sıcaklıklarının, yanma süresinin ortalarına doğru olduğu grafikte görülmektedir. Yakıt damlacıklarının alev sıcaklığındaki artışlar, reaktanların belirli bir entalpi içeriği için ürün karışımının ortalama özgül ısı ile ilişkilidir [28]. Ortalama özgül ısı değerindeki azalma, nihai alev sıcaklığındaki artışa karşılık gelmektedir [29]. Yakıtlar en yüksek alev sıcaklıkları açısından karşılaştırıldığında sırasıyla %80TEB, %60TEB, %100TEB, %20TEB, %40TEB, %0TEB olarak sıralanmaktadır. Ancak en yüksek sıcaklık



Şekil 7. Benzine TEB ilavesinin alev sıcaklıklarına etkisi (Effect of TEB addition to gasoline on flame temperatures).

noktaları her yakıt için farklı zaman noktalarına karşılık gelmektedir. Test yakıtları incelendiğinde en düşük sıcaklık benzin yakıtında görülmektedir. Tekil test yakıtları arasında en yüksek H/C oranına sahip TEB'in yüksek alev sıcaklığında görülmüş olması şaşırtıcı değildir. İlgili çeken ana nokta, %80 TEB'in diğer test yakıtlarına kıyasla çok uzun süre yüksek sıcaklık değerini korumasıdır. Bu durumun TEB nin yüksek reaktivitesi ve diğer test yakıtlarından daha fazla sayıda metil grubunu bünyesinde bulundurması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Geleneksel yakıt-hava karışımları için tutuşma gecikmesi süresi ölçümleri, yakıtların oktan değerleri, setan değerleri, ortam sıcaklığı ve basınç değerleri ile iyi bir uyum gösterme eğilimindedir. Damlacık yakıtların tutuşma gecikme süreleri Şekil 8'de sunulmuştur. Yakıtlar kendi aralarında kıyaslandığında en yüksek tutuşma gecikmesinin benzin yakıtında en düşük tutuşma gecikmesinin ise %60TEB yakıtında olduğu görülmektedir. Hidrokarbon bazlı yakıtlar incelendiğinde; daha uzun tutuşma gecikme süresine sahip yakıtlar, daha yüksek oktan sayılarına ve daha düşük setan sayılarına sahip olma eğilimindedir [30]. Ayrıca bu değerler artan kaynama ve parlama noktası değerlerinde azalmaya karşılık gelmektedir. Yakıtların kimyasal yapıları incelendiğinde, yakıtın kimyasal yapılarının tutuşma gecikmesine etkisi olduğu görülmektedir. Bu noktada daha fazla metilen ve aromatik yapı içeren benzin için tutuşma gecikmesi yüksek düzeyde iken, yapısında daha az metilen içeren ve aromatikler içermeyen TEB'in tutuşma gecikmesi benzine göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal yapıdaki metil sayısı doğrudan reaksiyon hızını artırmaktadır. Yakıtların H/C oranı değişimi tutuşma gecikmesi üzerinde önemli bir parametredir [31]. TEB yakıtının H/C oranının benzin yakıtından fazla olması, en yüksek tutuşma gecikmesinin benzin yakıtında gerçekleşeceğinin kanıtıdır. Grafik incelendiğinde, TEB ilavesi arttıkça oksijen miktarı da artmakta ve karışım oksijen varlığından faydalanmaktadır. %80TEB yakıtında, yapı içerisinde oksijen ve metilen gruplarının artmasıyla, yakıt karışımı yüksek oksijen içeriğini tolere edememektedir. Dolayısıyla bu

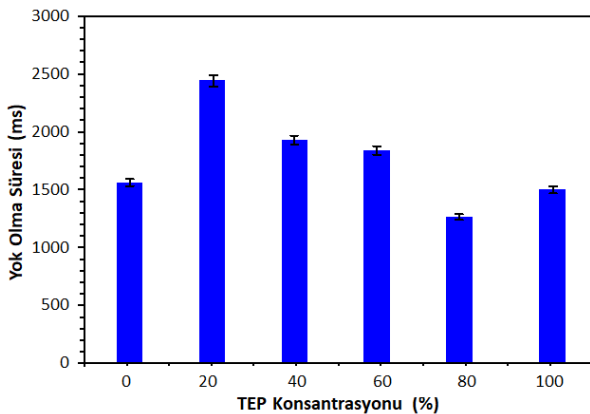


Şekil 8. Tutuşma gecikmesi süresi değişimi (Ignition delay time variation).

durum tutuşma gecikmesini arttırmaktadır. Karışım oranlarına bağlı tutuşma gecikmesi kıyaslandığında en düşük tutuşma gecikmesinin %60TEB yakıtında olduğu görülmektedir. Bu özellikleriyle TEB, içten yanmalı motorlarda kullanıldığında yanma süreçlerini hızlandırabilir, ısı kayıpları ve yakıt tüketimini azaltabilir. Benzer şekilde TEB, benzine belirli oranlarda ilave edilerek tutuşma gecikmesi kısaltılabilir ve birim zamandaki yanma oranı artırılabilir.

Yakıtların yok olma sürelerindeki değişim Şekil 9'da gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde en yüksek yok olma süresinin %20TEB yakıtında, en düşük yok olma süresinin ise %80TEB yakıtında olduğu görülmektedir. Bor içeren yakıt damlacıklarının yok olma süresinin daha kısa olmasının sebebi oksidant-reaktant karışımı içerisindeki reaktantın fazla oksijen içeriğidir [32]. Bu sonuç literatür ile uyum içerisindedir ve yok olma süresinin gizli ısı buharlaşmasından daha az, yakıtın kimyasal yapısında bulunan oksijen içeriğinden daha fazla etkilendiğini kanıtlamaktadır [33,34]. Grafik incelendiğinde, karışımli yakıtlarda TEB ilavesi arttıkça yok olma süresinin kısaltıldığı görülmektedir. %20TEB eklentili damlacık canlı alev görselinin yanma davranışı Şekil 5'de verilmiştir. Canlı alev görüntüleri incelendiğinde, yavru damlacık ve yavru damlacık atımı hareketleri görülmektedir. %60TEB yakıt karışımının canlı alev görüntüleri incelendiğinde ise bu yapıların var olduğu Şekil 6'da açıklanmıştır. Yavru damlacık, boyun verme ve yavru damlacık saçılımı gibi parametreler damlacık atomizasyonunun önemli bir göstergesidir. Bu bağlamda sistem içerisinde atomizasyon sayısı arttıkça yok olma süresi azalmaktadır.

Damlacık boyutunda meydana gelen süreçler (sıvı faz sirkülasyonu, yüzey gerilmesi, şekil salınımları, buhar-sıvı ara yüzündeki kararsızlıklar gibi) toplu olarak alev sönmesi, uçuculuk ve kirlenici oluşumu gibi büyük ölçekli olayları etkilemektedir [35]. Yakıt damlacıkları, yanma sırasında farklı zamana bağlı ölçeklerde meydana gelen iç kaynama kaynaklı kabarcık püskürmeleri nedeniyle önemli hacimsel şekil salınımları sergilemektedir [36]. Bu salınımlar, ana damlacığı periyodik olmayan bir şişme-büzülme döngüsüne sokmaktadır. Bu oluşumlar yakıt damlacığının damlacık regresyon eğrilerinde

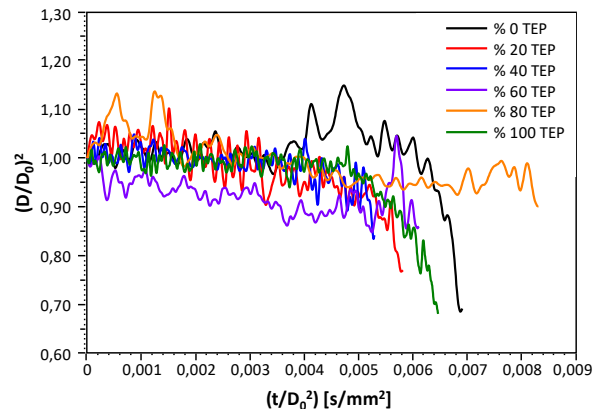


Şekil 9. Yok olma süresi değişimi (Extinction time variation).

damlacık $(D/D_0)^2$ boyutsuz oranındaki dalgalanmalara karşılık gelmektedir. D^2 yasası eğrilerinin her bir yakıt damlacığı için benzer özellikler sergilemediğini ortaya koymaktadır. Bir damlacığın tüm yaşam döngüsü iki farklı eğilimden meydana gelmektedir [37]. İlk eğilim aşaması, şişme-büzülme ve buharlaşma mekanizmalarının birbiri ile rekabet ettiği ısınma sürecinden oluşmaktadır. İkinci eğilim aşaması ise damlacık buharlaşmanın şişme-büzülme döngüsünün önüne geçmesi ile ilerlediği aşamaları içermektedir [38,8].

Benzin ve TEB damlacıklarının etkin mekanizmanın şişme-büzülme döngüsü Şekil 10'da görülmektedir. Tüm yakıtlarında damlacık atomizasyon mekanizmasında; ilk davranış aşaması için yoğunlukla yüzey dalgalanmalarının ve şişme-büzülme döngüsünün, ikinci davranış aşaması için çap küçülmesiyle birlikte şiddetli yüzey salınımlarının olduğu görülmektedir.

Damlacık içerisinde buharlaşma mekanizmasının etkili olmamasının nedeni, yakıtların yüksek kaynama noktalarından dolayı buharlaşma hızının genleşme mekanizması ile rekabet edememesinden kaynaklanmaktadır. TEB karışım damlacıklarının benzin damlacıklarına göre iskelet yapılarında daha fazla metil bulundurmaları hızlı bir şekilde yanmalarına ve hızlı bir şekilde değişimlerine neden olmuştur. İlk davranış aşaması için damlacık grafiği incelendiğinde, en uzun sürenin %20TEB yakıtında en kısa sürenin ise %40TEB yakıtında gerçekleştiği belirlenmiştir. İkinci davranış aşamasını en uzun sürede tamamlayan %0TEB, ikinci davranış aşamasını en kısa tamamlayan yakıt ise %60TEB yakıtı olmuştur. Grafik incelendiğinde benzin damlacığında ilk davranış aşaması için, yüksek genliğe sahip damlacık genleşmelerinin sık meydana geldiği görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek uçuculuk oranı ve düşük kaynama noktası sebebiyle benzin damlacığının daha büyük çaplara doğru genişlemesidir. İkinci davranış aşamasında ise şiddetini artıran hacimsel şekil salınımları, damlacığın merkezinde kaymalara ve şiddetli damlacık deformasyonlarına neden olmuştur. TEB damlacığı ise hem ilk davranış



Şekil 10. Normalleştirilmiş damlacık çaplarının karesinin normalleştirilmiş zamana bağlı değişimi (Normalised time dependent variation of the square of normalised droplet diameters).

aşaması hem de ikinci davranış aşamasında nispeten daha kararlı bir çap küçülmesi sergilemiştir. %100TEB yakıt damlacığı sahip olduğu istikrarlı yanma davranışından dolayı ilk eğilim aşamasının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Benzin açısından olaya bakıldığında kısa karbon zincirli damlacıklarda genleşme ve buharlaşma arasındaki rekabette buharlaşma hızı daha baskın bir rol oynamaktadır [38]. Bu durumda benzinde daha çabuk tükenme ve daha yüksek damlacık şekil değişimi anlamına gelmektedir. Metil yapıları kararsız yapılardır ve hızlı bir şekilde reaksiyona girme eğilimindedir [14,15]. Bu nedenle hızlı bir şekilde tükenerek yeni türlerin oluşmasını sağlamaktadır. TEB ve farklı oranlardaki TEB eklentili yakıt damlacıklarının arasındaki davranış farklılığının sebebi ise kimyasal yapıdaki metil sayılarının farklı olmasından kaynaklıdır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada benzin, TEB ve benzin+TEB yakıt damlacıklarının yanma davranışı ve ikincil atomizasyon mekanizmaları kendi aralarında kıyaslanarak sunulmuştur. Deneyler, damlacık skalasında gerçekleştirilmiş ve normal yerçekimi altında oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Yakıt damlacıklarının difüzyon alevinin boyu ve yanma mekanizması açısından karşılaştırıldığında en kararlı yanma davranışı %100TEB yakıtında oluşmuştur. Ayrıca karışım yakıtlarda, TEB oranının artırılmasıyla alev kararlılığının damlacık üzerinde arttığı görülmüştür. Damlacık yakıtların tutuşma gecikme süreleri karşılaştırıldığında %0TEB>%100TEB>%80TEB>%20TEB>%40TEB>%60TEB şeklinde olduğu görülmüştür. Deney şartlarında yakıtların tutuşma gecikmesinin kimyasal yapıdaki zincir sayısına, metil sayısına ve yapıda bulunan oksijen seviyesine bağlı olduğu belirlenmiştir. TEB yakıtı tüm karışım oranlarında benzin yakıtına göre tutuşma gecikmesini azaltıcı bir yönde etki etmiştir. Yok olma süresinde ise karbon ve hidrojen bağları arasındaki enerjiye ve bağ türlerine göre değiştiği gözlemlenmiştir. Tüm yakıtların damlacık atomizasyon mekanizmasında; ilk davranış aşaması için yoğunlukla yüzey dalgalanmalarının ve şişme-büzülme döngüsünün, ikinci davranış aşaması için çap küçülmesiyle birlikte şiddetli yüzey salınımlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

Yazar Katkısı Beyanı (Author Contribution Statement)

Duygu Sofuoğlu: Kavramsallaştırma, metodoloji, veri düzenleme, yazma-orijinal taslak hazırlama, görselleştirme, araştırma, doğrulama, yazma-inceleme ve düzenleme.

Hüseyin Değirmenci: Metodoloji, veri düzenleme, yazma-orijinal taslak hazırlama, yazma-inceleme ve düzenleme.

Ahmet Alper Yontar: Metodoloji, veri düzenleme, yazma-orijinal taslak hazırlama, doğrulama, yazma-inceleme ve düzenleme.

Teşekkürler (Acknowledgement)

Yazarlar, bu araştırmaya TÜBİTAK 120M844 projesi ve Tarsus Üniversitesi BAP MF.20.001–BAP MF.21.005 projeleri aracılığıyla mali destek sağlayan TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) ve Tarsus Üniversitesi'ne şükranlarını sunarlar.

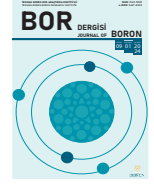
Kaynaklar (References)

- [1]. Shahir, S. A., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Imran, A., Fattah, I. R., & Sanjid, A. (2014). Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: An assessment of properties, material compatibility, safety and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 379-395. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.029>.
- [2]. Yusaf, T., Fernandes, L., Abu Talib, A. R., Altarazi, Y. S. M., Alrefae, W., Kadrigama, K., ... & Laimon, M. (2022). *Sustainable aviation-Hydrogen is the future. Sustainability*, 14(1), 548. <https://doi.org/10.3390/su14010548>.
- [3]. Edwards, T., Colket, M., Cernansky, N., Dryer, F., Egolfopoulos, F., Friend, D., & Williams, S. (2007). Development of an experimental database and kinetic models for surrogate jet fuels. *45th AIAA aerospace sciences meeting and exhibit*, 770. <https://doi.org/10.2514/6.2007-770>.
- [4]. Westbrook, C. K., Pitz, W. J., Herbinet, O., Curran, H. J., & Silke, E. J. (2009). A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combustion and Flame*, 156(1), 181-199. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.014>.
- [5]. Xu, Y., & Avedisian, C. T. (2015). Combustion of n-butanol, gasoline, and n-butanol/gasoline mixture droplets. *Energy & Fuels*, 29(5), 3467-3475. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00158>.
- [6]. Pan, K. L., & Chiu, M. C. (2013). Droplet combustion of blended fuels with alcohol and biodiesel/diesel in microgravity condition. *Fuel*, 113, 757-765. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.029>.
- [7]. Botero, M. L., Huang, Y., Zhu, D. L., Molina, A., & Law, C. K. (2012). Synergistic combustion of droplets of ethanol, diesel and biodiesel mixtures. *Fuel*, 94, 342-347. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.049>.
- [8]. Rao, D. C. K., Karmakar, S., & Basu, S. (2017). Atomization characteristics and instabilities in the combustion of multi-component fuel droplets with high volatility differential. *Scientific Reports*, 7(1), 8925. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09663-7>.
- [9]. Park, S. H., Youn, I. M., Lim, Y., & Lee, C. S. (2013). Influence of the mixture of gasoline and diesel fuels on droplet atomization, combustion, and exhaust emission characteristics in a compression ignition engine. *Fuel Processing Technology*, 106, 392-401. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.004>.
- [10]. Shi, X., Pang, X., Mu, Y., He, H., Shuai, S., Wang, J., ... & Li, R. (2006). Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty

- diesel engine. *Atmospheric Environment*, 40(14), 2567-2574. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.026>.
- [11]. Jain, A., Joseph, K., Anthonysamy, S., & Gupta, G. S. (2011). Kinetics of oxidation of boron powder. *Thermochimica Acta*, 514(1-2), 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.004>.
- [12]. Saxena, S. (2016). Introduction to Boron Nanostructures. *Handbook of Boron Nanostructures*, 1. <https://doi.org/10.1201/b20934>.
- [13]. Hosmane, N. S. (Ed.). (2011). *Boron science: New technologies and applications*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b11199>.
- [14]. Marder, T. B., & Lin, Z. (Eds.). (2008). *Contemporary metal boron chemistry I: Borylenes, boryls, borane sigma-complexes, and borohydrides* (Vol. 130). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77837-0>.
- [15]. Young, G., Sullivan, K., Zachariah, M. R., & Yu, K. (2009). Combustion characteristics of boron nanoparticles. *Combustion and Flame*, 156(2), 322-333. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.10.007>.
- [16]. Değirmenci, H., Küçükosman, R., & Yontar, A. A. (2024). An experimental study on droplet-scale combustion and atomization behavior in pure ethanol, methanol, and trimethyl borate, and their blends. *Fuel*, 357, 129716. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129716>.
- [17]. Yontar, A. A., Sofuoğlu, D., Değirmenci, H., Ayaz, T., & Üstün, D. (2023). Investigation of combustion characteristics on triethyl borate, trimethyl borate, diesel, and gasoline droplets. *Energy*, 266, 126440. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126440>.
- [18]. Yontar, A. A., Özgüner, A. G., Adıgüzel, M. A., & Üstün, D. (2022). Combustion characteristics of trimethyl borate, diesel, and trimethyl borate-diesel blend droplets. *Journal of the Energy Institute*, 105, 221-231. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.09.006>.
- [19]. Gan, Y., & Qiao, L. (2012). Radiation-enhanced evaporation of ethanol fuel containing suspended metal nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(21-22), 5777-5782. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASTRANSFER.2012.05.074>.
- [20]. Owen, K., & Coley, T. (1990). *Automotive fuels handbook*. 5571174.
- [21]. Anderson, E. K., Koch, J. A., & Kyritsis, D. C. (2008). Phenomenology of electrostatically charged droplet combustion in normal gravity. *Combustion and Flame*, 154(3), 624-629. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2008.05.005>.
- [22]. Küçükosman, R., Yontar, A. A., & Ocakoglu, K. (2022). Nanoparticle additive fuels: Atomization, combustion and fuel characteristics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 165, 105575. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105575>.
- [23]. Küçükosman, R., Değirmenci, H., Yontar, A. A., & Ocakoglu, K. (2023). Combustion characteristics of gasoline fuel droplets containing boron-based particles. *Combustion and Flame*, 255, 112887. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112887>.
- [24]. Liu, F., Hua, Y., Wu, H., Lee, C. F., & Wang, Z. (2018). Experimental and kinetic investigation on soot formation of n-butanol-gasoline blends in laminar coflow diffusion flames. *Fuel*, 213, 195-205. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.106>.
- [25]. Miglani, A., & Basu, S. (2015). Coupled mechanisms of precipitation and atomization in burning nanofluid fuel droplets. *Scientific Reports*, 5(1), 15008. <https://doi.org/10.1038/srep15008>.
- [26]. Rasid, A. F. A., & Zhang, Y. (2019). Combustion characteristics and liquid-phase visualisation of single isolated diesel droplet with surface contaminated by soot particles. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(3), 3401-3408. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.08.023>.
- [27]. Osborn, M. J., Talbert, P. T., & Huennekens, F. M. (1960). The structure of "active formaldehyde" (N5, N10-methylene tetrahydrofolic acid)1. *Journal of the American Chemical Society*, 82(18), 4921-4927. <https://doi.org/10.1021/ja01503a043>.
- [28]. Glassman, I. (1996). Chemical thermodynamics and flame temperatures, *Combustion* (pp. 1-33). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-285852-9.X5000-0>.
- [29]. Glassman, I., Yetter, R. A., & Glumac, N. G. (2014). *Combustion*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05402-9>.
- [30]. Naser, N., Yang, S. Y., Kalghatgi, G., & Chung, S. H. (2017). Relating the octane numbers of fuels to ignition delay times measured in an ignition quality tester (IQT). *Fuel*, 187, 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.013>.
- [31]. Petrukhin, N. V., Grishin, N. N., & Sergeev, S. M. (2016). Ignition delay time—an important fuel property. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 51(6), 581-584. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0642-0>.
- [32]. Sarathy, S. M., Oßwald, P., Hansen, N., & Kohse-Höinghaus, K. (2014). Alcohol combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 44, 40-102. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2014.04.003>.
- [33]. Chen, Z., He, J., Chen, H., Geng, L., & Zhang, P. (2021). Comparative study on the combustion and emissions of dual-fuel common rail engines fueled with diesel/methanol, diesel/ethanol, and diesel/n-butanol. *Fuel*, 304, 121360. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121360>.
- [34]. Jamrozik, A., Tutak, W., Pyrc, M., Gruca, M., & Kočiško, M. (2018). Study on co-combustion of diesel fuel with oxygenated alcohols in a compression ignition dual-fuel engine. *Fuel*, 221, 329-345. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.098>.
- [35]. Basu, S., & Miglani, A. (2016). Combustion and heat transfer characteristics of nanofluid fuel droplets: A short review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 96, 482-503. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.01.053>.
- [36]. Miglani, A., & Basu, S. (2015). Effect of particle concentration on shape deformation and secondary atomization characteristics of a burning nanotitania

dispersion droplet. *Journal of Heat Transfer*, 137(10), 102001. <https://doi.org/10.1115/1.4030394>.

- [37]. Bello, M. N., Pantoya, M. L., Kappagantula, K., Wang, W. S., Vanapalli, S. A., Irvin, D. J., & Wood, L. M. (2015). Reaction dynamics of rocket propellant with magnesium oxide nanoparticles. *Energy & Fuels*, 29(9), 6111-6117. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00905>.
- [38]. Shang, W., Yang, S., Xuan, T., He, Z., & Cao, J. (2020). Experimental studies on combustion and microexplosion characteristics of N-alkane droplets. *Energy & Fuels*, 34(12), 16613-16623. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02904>.



Bor ve bal arısının Fortuna çilek çeşidinin aktif hasat sezonu boyunca meyve kalitesi üzerine etkileri

Mehmet Ali Sarıdaş¹, Şenay Karabıyık¹, Sevgi Paydaş Kargı^{1,*}

¹Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Adana, 01330, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 8 Ağustos 2023
Kabul 13 Aralık 2023
Online 29 Mart 2024

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1338783

Anahtar kelimeler:

Dış renk
Fragaria x ananassa
İspanyol tipi yüksek tünel
Meyve tadı

ÖZET

Bu çalışmada, bal arılarının olduğu ve olmadığı yetiştirme ortamları ile bor (B) gübresinin farklı şekillerde uygulanmasının (yaprak, toprak ve yaprak + toprak) Fortuna çilek çeşidinde meyve kalite parametreleri üzerine aktif hasat sezonu boyunca etkileri araştırılmıştır. En yüksek suda çözünebilir toplam kuru madde (SÇKM), meyve et sertlik ve meyve dış renk parlaklık (L*) ile yoğunluk (C*) değerleri arısız ortamda ve yaprakta B uygulanan meyvelerde ölçülmüştür. Mayıs ayında hasat edilen meyvelerin renk yoğunluklarının diğer aylardan iyi olduğu dikkati çekmiştir. Deneme kapsamında incelenen faktörlerin ve kombinasyonlarının meyve suyu asit düzeyine pratik açıdan etkili olmadıkları gözlemlenmiştir. Genel olarak meyve kalitesiyle ilgili ölçülen parametrelerin yetiştirme sezonu boyunca meydana gelen iklim değişikliklerinden daha fazla etkilendikleri, yetiştirme koşulları ve yapılan B uygulamalarının daha düşük düzeylerde etkin oldukları görülmüştür.

Effects of boron and honeybee on fruit quality of Fortuna strawberry cultivar throughout the active harvest season

ARTICLE INFO

Article History:

Received August 8, 2023
Accepted December 13, 2023
Available online March 29, 2024

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1338783

Keywords:

External color
Fragaria x ananassa
Spanish type high tunnel
Fruit taste

ABSTRACT

In this study, the effects of growing environments with and without honeybees and application in different ways (leaves, soil and leaves + soil) of B fertilizer, on fruit quality parameters of Fortuna strawberry cultivar was researched during the active harvest season. The highest Soluble solid content (SSC) was measured in an environment without bees, and in fruits where B was applied from the leaf, along with fruit flesh hardness, and external color brightness (L*) and density (C*) values. It was observed that the colour intensities of the fruits harvested in May were better than those in other months. During the experiment, it was observed that the factors and combinations had no significant practical effect on fruit juice acidity levels. Generally, the parameters related to fruit quality were more influenced by climate changes occurring throughout the growing season than by the cultivation conditions and B applications, which were found to be effective but at lower levels.

1. Giriş (Introduction)

Çilek kendine, rüzgarla veya arıyla tozlanabilmekle birlikte, bal arıları çileğin ana tozlayıcısı olarak kabul edilmektedir [1]. Bal arılarının olmadığı durumlarda, yerçekimi ve rüzgarın birlikte etkisi, tozlanmayı sağlayabilmektedir. Zira erkek organlar açıldıkça dişi organların çoğuna çilek tozu saçabilmektedir [2]. Ancak bu çileklerde dölleme tam olmayabileceğinden, meyve tutumu ve kalitesinde azalmalar görülmektedir. Arılar sadece meyve verimini arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda meyve kalitesini de geliştirmektedirler [3]. Son araştırmalar, çilek bitkilerinin bal arılarından izole edilen seralarda, meyve tutumunun %50-59 daha düşük olduğunu göstermiştir. Arı varlığında meyve tutumunu ortalama %80'e çıkaran çalışmalar

mevcuttur [1,4,5]. Arıyla tozlanmanın dinamiklerini anlamının önündeki en büyük engellerin; arının yiyecek arama davranışı, bitkilerin dikim şekli, zaman, yetiştirme ortamı gibi birçok faktöre bağlı olduğu rapor edilmiştir [5-7]. Örneğin, arıların yiyecek arama sırasında çilek salkımının şekli tarafından cezbedildikleri, bu nedenle yiyecek arama modellerini değiştirdikleri de gösterilmiştir [8].

Bitkiler bor (B) elementine çok düşük miktarlarda gereksinim duymaktadır. B eksikliği, ilk olarak genç yapraklarda renk değişimi, sertleşme, şekil bozukluğu ve nekrotik lekeler şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bor elementinin floem dokularında hareket etmediği veya özellikle yüksek yapılı bitkilerde çok düşük seviyede hareket edebildiği kanıtlanmıştır. Bununla birlikte floemde sorbitol bulunması halinde, sorbitol bor ile

*Corresponding author: sevpay@cu.edu.tr

birleşerek onun floemde hareketini sağlayabilmektedir. Sorbitol içeren türlerin meyvelerinde B miktarının yapraklara göre daha fazla olduğu, ancak yaprak yaşının bor miktarı üzerine önemli bir fark yaratmadığı savunulmuştur. Bitkilerde B eksikliğinde; kökler ve sürgünler gelişmeden geri kaldıkları için su alınması ve taşınması olumsuz etkilenmektedir. Taşıyıcı dokulardaki B eksiklik belirtileri, yaprak semptomlarından daha önce görülmektedir [9]. Ayrıca asitli topraklarda çok miktarda yağın yağmurların bor elementinin toprağa sızmasını, alkali topraklarda ise, bitki tarafından alınmasını kısıtladığı tespit edilmiştir [10]. Bor eksikliği durumunda; kök gelişimi ve dağılımı, B ve oksin hormonu arasındaki ilişkilerden engellenmektedir. Bitki kökleri, suyun ve bitki besin elementlerinin alınmasında, taşınmasında ve oksin gibi hormonların sentezinde önemli organlardır [11].

Bombus arılarıyla yapılan bir çalışma sonucunda, düzgün şekilli ve toplam pazarlanabilir meyve miktarının kontrol grubuna oranla iki kat fazla olduğu görülmüştür. Çalışmada arıların öğle saatlerindeki etkinliklerinin, sabah ve akşam saatlerine kıyasla az olduğu da dikkati çekmiştir [12]. Benzer şekilde Paydaş ve ark. [13], bombus arılarının belli çilek çeşitleri için sera koşullarında meyve verim ve kalitesi üzerine olumlu etkide bulduklarını bildirmişlerdir. Çileklerde organik tarım yaparak tozlanma başarısının konvansiyonel tarıma göre artırılabilceği, ekolojik sisteme fayda sağlanabileceği, ürün miktar ve kalitesinin yükseltilebileceği saptanmıştır [14]. Çilek üretim alanlarının yabancı bitkilere yakın seçilmesi halinde çilek çiçeklerine arı ziyaretinin %25 oranında daha fazla olduğu ve denemedeki arı popülasyonunun %67'sinin ticari bombus ve yabancı arılardan oluştuğu gözlenmiştir [15]. Çileklerin arı ile tozlanmasının rüzgârla veya kendine tozlanmaya göre; meyve kalitesini yükselterek pazar değerlerini artırdığı, meyve renklerini pozitif yönde etkilediği, daha sert etli meyvelerin meydana gelerek raf ömürlerinin uzadığı tespit edilmiştir [16]. Ceuppens ve ark. [17], iki çilek çeşidinin çiçeklerinden salınan aromanın, *Bombus terrestris*'in çiçekleri ziyaret sayısı ile süresi üzerine etkilerini görmeyi hedefledikleri çalışmalarında, *B. terrestris*'in Sonata çeşidinin çiçeklerinde Elsanta çeşidine göre daha uzun süre kaldıklarını, söz konusu sürenin iki kat olacak kadar uzayabildiğini rapor etmişlerdir. Araştırmacılar bunun nedenini, 'Sonata' çeşidinde itici bileşiklerin Elsanta'ya göre daha az, çekici bileşiklerin ise daha fazla olmasına bağlamışlardır. Grab ve ark. [18], erken ve yoğun olarak çiçeklenen elmaların tozlayıcısı böcekleri kendine çekerek çilek çiçeklerinin tozlanmasını olumsuz yönde etkilediklerini bildirmişlerdir. Ancak çiçeklenme döneminin sonundaki elmaların ise çilek çiçeklerini ziyarete gelen arı çeşitliliğine ve popülasyonuna pozitif etkide bulunduğu bildirilmiştir.

Son yıllarda yaprak uygulamalarının çileklerin verim ve kalitesi üzerine etkilerini belirlemeye yönelik çalışmalara hız verilmiştir. Yapılan bir çalışmada, Rubygem çilek çeşidi kullanılmış ve bitkilere yaprak

B, Ca ve Ca+B uygulamaları yapılarak meyvelerin raf ömrü boyunca meyve kalite kriterlerinin değişimi incelenmiştir. Söz konusu çalışmada yetiştirme periyodu boyunca bitki besleme programlarında Ca+B ve Ca uygulamalarının raf ömrü boyunca meyve et sertliğini, renk ve fitokimyasal değişimleri olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir [19]. Sarıdaş ve ark. [20], Fortuna çilek çeşidinde balarısı ve farklı şekillerde B uygulamalarının bitki başına verimi %54 oranında artırdığını, arı ile tozlanan bitkilerin daha iri meyveler ürettiklerini belirlemişlerdir. Aynı çalışmada arıların varlığında ve yokluğunda B'un topraktan uygulanmasının verimi artırdığı ve şekilsiz meyve oranını azalttığı da tespit edilmiştir. Başka bir deyimle, Fortuna çilek çeşidinde B'un topraktan uygulanmasının yaprak uygulamasına göre ölçülen parametreler açısından daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Mohamed ve ark. [21], Mısır'da topraktan organik azot gübreleri ile yaprakta Ca ve B uygulamalarının meyve verim ve kalitesi üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmalarında Fortuna çilek çeşidini kullanmışlardır. Çalışmada topraktan amonyum nitrat olarak 476 kg N/ha; 238 kg N/ha + %50 organik N gübresi; 238 kg N/ha + %75 organik N gübresi; 238 kg N/ha + %100 organik N gübresi şeklinde uygulamalar yapılmıştır. Yaprak uygulamaları ise kontrol (musluk suyu ile püskürtme); 2 ml/L Ca + Caboron; 4 ml/L Ca + Caboron şeklinde gerçekleştirilmiştir. Caboron'un ticari bir ürün olduğu, 60 g/L Ca ve 15 g/L B içerdiği bildirilmiştir. Çalışmada yaprak uygulamalarına dikimden 30 gün sonra başlanmış ve 15 gün aralarla 1 Kasım tarihinde Nisan ayı sonuna kadar devam edilmiştir. Çalışma sonucunda çilek bitkilerine 238 kg N/ha mineral N gübre + %100 organik gübre ve yaprakta 4 ml/L'de Ca+B uygulamasının bitki büyümesini, meyve verim ve kalitesini iyileştirdiği rapor edilmiştir. Quddus ve ark. [22], B uygulamasının çilekte suda çözünebilir toplam kuru madde, titre edilebilir asit miktarı, C vitamini içeriği, indirgen ve toplam şeker miktarı üzerine olumlu etki yaptığını tespit etmişlerdir. Çalışmada en yüksek suda çözünebilir toplam kuru madde (SÇKM), 2 kg/ha B uygulanan bitkilerin meyvelerinde birinci ve ikinci deneme yıllarına göre sırasıyla %7,05 ve %6,89 olarak ölçülmüştür. Bu açıdan en düşük değer kontrol uygulamasından elde edildiği bildirilmiştir. Yine 2 kg/ha B uygulanan bitkilerin meyvelerinde C vitamini içeriğinin kontrole göre önemli düzeyde arttığı, indirgen ve toplam şekerin B uygulamasından olumlu yönde etkilendiği vurgulanmıştır. Sabrina ve Albion çilek çeşitlerine farklı dozlarda borik (Kontrol, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm) ve gibberellik asit (Kontrol, 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm GA₃) uygulamalarının verim ve kalite üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmada meyve ağırlıklarının 17,1-22,3 g; suda çözünebilir kuru madde miktarlarının %6,3-7,9; pH'nin 2,5-2,9; titre edilebilir asit miktarlarının ise %0,5-1,1 arasında dağılım gösterdikleri saptanmıştır [23]. Aynı çalışmada seçilen uygulamaların çilek çeşitlerinde verim ve kalite açısından farklılıklar oluşturdukları, Sabrina ve Albion çeşitleri için ürün miktarını pozitif yönde etkileyen 200-400 ppm arasındaki borik asit dozları tavsiye edilirken,

giberellik asit için sonuçların çok değişken olduğu sonucuna varılmıştır. Salman ve ark. [24], Chandler çilek çeşidinde Ca, B ve Zn elementlerinin ayrı ayrı ve kombinasyon halinde farklı dönemlerde yaprakтан uygulanmasının bitki büyümesi, meyve verim ve kalitesi üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, çiçeklenme öncesi ile meyve gelişiminden sonra Zn, B ve Ca'un yaprağa kombine şekilde uygulanmasının vejetatif büyümeyi, meyve verimini, meyvenin biyokimyasal özellikleri ile antioksidan içeriğini olumlu yönde etkilediklerini saptamışlardır.

Yapılan çalışmalardan farklı sonuçların alınması; farklı ekolojilerde, farklı çeşitlerde ve farklı kombinasyonlarda seçilen uygulamalarla denemelere devam edilmesi gerektiğini göstermiş olup, bu çalışmada da B ve bal arılarının ayrı ayrı ve birlikte kullanımının yüksek tünel altında yetiştirilen Fortuna çilek çeşidinde SÇKM, meyve et sertliği, meyve dış renk değerleri, asit miktarı ve pH gibi meyve kalite kriterleri üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Böylece bal arılarının tozlaşma için nispeten aktif olamadıkları düşük sıcaklık derecelerinde B uygulamalarının meyve kalite parametreleri üzerine etkileri ile söz konusu iki uygulamanın birlikte etkileri ortaya konulmuş olacaktır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölüm Arazisinde yürütülmüştür. Denemede Fortuna çilek çeşidi kullanılmıştır. Söz konusu çeşit, kış-ilkbahar dönemlerinde üretim yapılan bölgelerde erkenci olması, sert meyve etli olması, meyve iriliğini ve şeklini bütün sezon boyunca koruması ve bir kısa gün çeşidi olması gibi nedenlerden ötürü seçilmiştir. Çilekler; 2,75 m yüksekliğinde, 6,5 m eninde 40 m uzunluğunda, 36 ay dayanıklı UV, IR, AB, EVA, LD katkılı plastikle örtülmüş iki tarafı açık İspanyol tipi yüksek tüneller altında yetiştirilmiştir. Deneme iki adet tünel altında yürütülmüş olup, tünellerin birisinde arı girişlerine olanak tanınırken, diğerine tünel plastiğinin üzerinden beyaz renkli monofilament (UV stabilize, %8-12 gölge sağlayan) dokuma tülü yerleştirilerek arı girişi engellenmiştir.

Çilek fideleri; eni 65-70 cm, yüksekliği 35 cm olan seddeler üzerine 30 cm aralıklarla üçgen şeklinde ve çift sıralı olacak şekilde dikilmişlerdir. Dikimden sonra bitkilere bütün bakım işlemleri eşit olacak şekilde, bitki ve toprak gözlemlerine göre yapılmış olup, çalışmanın sağlıklı bir şekilde yürütülmesine özen gösterilmiştir.

2.2. Yöntemler (Methods)

Bitkilere B uygulamalarına ilk çiçeklenme tarihinden yaklaşık 1 hafta öncesinden başlanarak 2018 yılının 29 Ocak, 26 Şubat, 19 Mart, 9 ve 30 Nisan tarihlerinde olmak üzere 5 kez yapılmıştır. Söz konusu uygulamalar, yaprakтан atomizer pülverizatör (Palmera

OS-768 Yüksek Basıncılı Motorlu İlaçlama Makinası 1,9 Hp) yardımıyla 10 g/100 L; topraktan ise, 100 g/dekar dozunda olacak şekilde damla sulama yoluyla gerçekleştirilmiştir. Toprak+Yaprak uygulamaları ise, yaprak ve toprak dozlarının yarıya indirilmesi ile birlikte verilerek oluşturulmuştur. Bor kaynağı olarak %20 B içerikli Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Yaprak uygulamalarının etkinliğini arttırmak için yayıcı yapıştırıcı özelliği olan Tween 20 (Polioksietilen (20) sorbitan monolaurat) kullanılmıştır. Kontrol bitkilerine ise aynı dönemlerde yaprakтан ve topraktan aynı miktarlarda su verilmiştir.

Birinci uygulama: Çilek çiçeklerinin arılar tarafından tozlanmasını teşvik etmek için İspanyol tipi tünelin çok yakınına bir arı kovana konulmuş ve arı girişine izin verilmiştir.

İkinci uygulama: Çilek çiçeklerinin arı olmadan meyve bağlayıp bağlamadıklarını belirlemek amacıyla plastik tünellerin üzeri monofilament tül örtülerle tamamen kaplanmış ve söz konusu tünel arı girişine izin verilen tünellerden uzakta inşa edilmiştir.

Denemede; iki farklı şekilde tozlaşma, 3 farklı şekilde B uygulaması (Toprakтан B, Yapraktan B ve Toprak+Yaprak B) ve Kontrol, her uygulamada 3 tekerrür ve her tekerrürde 10 bitki olacak şekilde toplamda 240 bitki ile çalışılmıştır.

2.2.1. Çalışmada incelenen parametreler (Analysed parameters in the study)

Her parselden tesadüfi olarak seçilen 10 meyvede aşağıdaki analizler yapılmıştır.

- **Suda Çözünebilir Toplam Kuru Madde Miktarı (%):** Meyve suyunda el refraktometresiyle (ATAGO Tokyo, Japan),
- **Meyve Et Sertliği (kg/cm^2):** Meyvenin iki yanağından ve ekvator bölgesinden 5 mm çapında yıldız uçlu bir el penetrometresiyle (Non-Destructive Penetrometer, Model 53,207, TR Turoni SRL, Forlı, Italy),
- **Meyve Dış Renk Değerleri:** Meyvenin her iki dış tarafından; L, Croma ve Hue değerleri ile ifade edilmiş olup, Minolta CR400 model renk ölçer aletiyle,
- **Titre Edilebilir Asit İçeriği (%):** Sitrik asit cinsinden titrasyon yöntemiyle,
- **pH:** pH-metre (Mettler Toledo USA) yardımıyla belirlenmiştir.

2.2.2. İstatistiksel analiz (Statistical analysis)

Çalışma sonucunda, elde edilen verilere, yer tekrarlı faktöriyel düzen deneme desenine göre, SAS temelli JMP 8.1 istatistik paket programında varyans analizi yapılmış, ortalamalar Asgari Önemli Fark (LSD testi) ile karşılaştırılmıştır (* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$, *** $p \leq 0,001$).

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Çalışmada eylül ayında dikimi yapılan frigo fidelerin gelişimleri için genel kültürel uygulamalar eşit bir şekilde yapılmıştır. İklimsel veriler 1 Şubat-11 Haziran tarihleri arasında kaydedilmiştir. Bahsedilen dönem boyunca arının girişine izin verilmeyen ortamda, en düşük ortalama sıcaklık değeri 11,9°C iken, arının girişine izin verilen ortamda söz konusu değer 11,3°C olarak kaydedilmiştir. Öte yandan en yüksek ortalama sıcaklık arısız ortamda 31,8°C olarak kaydedilirken, diğerinde 32,7°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık ortalamaları kıyaslandığında; arısız tünelde 20,1°C iken, arılı tünel altında 19,8°C olarak kaydedilmiştir. Elde edilen bu değerlerden, tünel plastiği üzerine yerleştirilen monofilament tül örtününün hem arı faaliyetine engel olduğu hem de ortam sıcaklığı bir miktar etkilediği dikkati çekmiştir. Bu durumda tül örtününün tünel içindeki en düşük ortalama sıcaklık değerini 0,6°C yükselttiği hesaplanmıştır. Denemede plastiğin monofilament tül ile kaplanması halinde en düşük ortalama nem değeri %32,2 olarak ölçülürken, arı girişine izin verilen ortamdaki nem değeri %29,3 olmuştur. Monofilament tül örtülü arısız tüneldeki en yüksek ortalama nem değeri %94,2, sadece plastik örtülü arılı tünelde nem değeri ise %93,9 olarak saptanmıştır. Öte yandan monofilament tül örtülü arısız tünelde %67,8 olan ortalama nem değerleri, sadece plastik kaplı arılı tünelde %66,9 seviyesine inmiştir. Sonuç olarak ölçülen nem değerleri, monofilament tül örtününün tünel içerisindeki nemin biraz daha yüksek olmasına neden olduğunu ortaya koymuştur.

3.1. Farklı Uygulamalar Sonucu Aktif Hasat Sezonu Boyunca Meyve Suyunun SÇKM Değerleri (SSC Values Of Fruit Juice Throughout Active Harvest Season as a Result of Different Treatments)

Çalışmadaki meyve tadıyla doğrudan ilişkili olan suda çözünebilir toplam kuru madde (SÇKM) içeriğinin incelenen faktörler bakımından değişimi Tablo 1 ve 2'de gösterilmiştir. Yetiştirme koşulu, ay ve uygulama ile bunlardan ay x yetiştirme koşulu etkileşimi dışındaki etkileşimlerin ortalamaları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Bu kapsamda Fortuna çeşidine ait meyvelerin sezon ortalamasına ait SÇKM değerinin %6,15 olduğu saptanmıştır. Önceki çalışmalarda, çileklerin tüketiciler tarafından "lezzetli" olarak tanımlanabilmesi için SÇKM değerinin en düşük %7 olması gerektiğine dikkat çekilmiştir [25]. Galletta ve ark. [26], yaptıkları çalışmada deneme kapsamında inceledikleri çilek çeşitlerinin SÇKM değerlerinin %7-12 arasında dağılım gösterdiğini bildirmişlerdir. SÇKM değerlerini farklı çilek çeşitlerinde belirleyen bilim insanlarından; Rutkowski ve ark. [27], söz konusu değer %5,2 ile %10,4 arasında; Laugale ve Bite [28], %8,4 ile %11,6 arasında; Liu ve ark. [29], ise %10,27 ile %12,47 arasında dağılım gösterdiğini rapor etmişlerdir. Bu verilere göre, SÇKM değerinin çilek çeşitlerine bağlı olduğu ve çok geniş bir aralıkta dağılım gösterdiği sonucuna ulaşılmaktadır.

Yetiştirme koşullarının etkileri değerlendirildiğinde; arısız koşulda Fortuna çilek çeşidine ait meyvelerin SÇKM değerinin istatistiksel olarak önemli düzeyde arttığı belirlenmiştir. Uygulamalar değerlendirildiğinde ise yapraktan yapılan B uygulaması dışındakilerin meyvelerdeki SÇKM düzeyini kontrole göre olumsuz şekilde etkilediği görülmüştür. Cao ve ark. [30], çalışmalarında SÇKM değeri ile yapraklarda belirlenen fosfor düzeyi arasında önemli ve pozitif bir ilişkinin olduğunu kanıtlamışlardır. Öte yandan Ojeda-Real

Tablo 1. Fortuna çilek çeşidinde yetiştirme koşulları ile uygulamalara göre aylık ortalama SÇKM içerikleri (%) (Monthly SSC in Fortuna strawberry cultivar by growing environments and treatments).

	Uygulamalar	Aylar			Yet. Koş X Uyg. Ort.	Ortalama	
		Mart	Nisan	Mayıs			
Yetiştirme Koşulları	Arılı	Kontrol	4,10 ^{o,1}	7,80 ^{b,c}	6,33 ^{g,h,i}	6,08 ^{C,D}	6,03 ^B
		Yaprak	4,50 ^{m,n}	7,40 ^{d,e}	6,77 ^f	6,22 ^C	
		Toprak	4,12 ^o	7,63 ^{c,d}	5,63 ^j	5,79 ^E	
		Yap + Top	4,83 ^{l,m}	6,77 ^f	6,50 ^{f,g,h}	6,03 ^{C,D}	
		Ay X Yet. Koş. Ort.	4,39 ^e	7,40 ^b	6,31 ^c		
Yetiştirme Koşulları	Arısız	Kontrol	5,20 ^k	8,05 ^{a,b}	6,07 ⁱ	6,44 ^B	6,27 ^A
		Yaprak	5,07 ^{k,l}	8,17 ^a	6,75 ^f	6,66 ^A	
		Toprak	4,40 ^{n,o}	7,35 ^{d,e}	6,27 ^{h,i}	6,01 ^D	
		Yap + Top	4,05 ^o	7,17 ^e	6,67 ^{f,g}	5,96 ^{D,E}	
		Ay X Yet. Koş. Ort.	4,68 ^d	7,68 ^a	6,44 ^c		
Ay Ortalaması		4,53 ^C	7,54 ^A	6,37 ^B			
2LSD _{yet.koş.} *** = 0,10		LSD _{ay} *** = 0,12					
LSD _{ay x yet.koş.} = Ö.D.		LSD _{yet.koş. x uyg} ** = 0,20					
LSD _{ay x yet.koş. x uyg} *** = 0,35							

1: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).
2: Ö.D. Önemli değil, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Tablo 2. Fortuna çilek çeşidinde uygulamalara göre aylık ortalama SÇKM içerikleri (%) (Monthly SSC in Fortuna strawberry cultivar by treatments).

Uygulamalar	Aylar			Uyg. Ort.
	Mart	Nisan	Mayıs	
Kontrol	4,7 ^{g,h,i}	7,9 ^a	6,2 ^e	6,25 ^B
Yaprak	4,8 ^g	7,8 ^a	6,8 ^{c,d}	6,44 ^A
Toprak	4,3 ^l	7,5 ^b	5,9 ^f	5,89 ^C
Yap + Top	4,4 ^{h,i}	6,9 ^c	6,6 ^d	5,99 ^C
Ay Ortalaması	4,53 ^C	7,54 ^A	6,37 ^B	

2LSD_{ay} *** = 0,12 LSD_{uyg} *** = 0,14 LSD_{ay x uyg} *** = 0,25
1: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).
2: ***p≤0,001'i ifade etmektedir (***) means p≤0.001).

ve ark [31], büyüme periyodu süresince meyvelerdeki SÇKM miktarının azaldığını, farklı azot düzeylerinin söz konusu miktar üzerine belirgin bir etkisinin görülmediğini rapor etmişlerdir. Önceki çalışmalarda besin elementlerinin farklı etkiler yaptığı görülmektedir. Yapılan bu çalışmada da elementin uygulanma şekline bağlı olarak meyvelerdeki SÇKM düzeyinin önemli ölçüde etkilendiği net bir şekilde tespit edilmiştir.

Aktif hasat süresi (mart-mayıs) boyunca çilek meyvelerinin SÇKM değerleri; mart ayında %4,53, nisan ayında %7,54 ve mayıs ayında %6,37 olarak ölçülmüş ve en tatlı meyvelerin nisan ayı hasatlarından elde edildiği dikkati çekmiştir. Pelayo-Zaldívar ve ark. [32], çileklerde derim zamanının meyvelerdeki SÇKM miktarına etki yaptığını, sonuçlandırdıkları çalışmalarında net bir şekilde ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar, mayıs ayında hasat edilen meyvelerin, ağustos ayına göre; Diamante ile Selva çeşitlerinin diğer çeşitlere göre daha yüksek SÇKM içeriklerine sahip olduklarını bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada ise ayların benzer etki yaptığı; en yüksek SÇKM değerinin nisan ayında olduğu, bunu mayıs ve mart aylarında hasat edilen meyvelerin izlediği belirlenmiştir. Giuggioli ve ark. [33], en yüksek SÇKM değerinin Anabella çeşidinde olduğunu ve söz konusu değerlerin hasat zamanına göre % 7,79 ile %9,06 gibi küçük bir aralıkta dağılım gösterdiğini tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada, söz konusu değerlerin Portola çeşidinde farklı derim zamanlarına göre %5,64 ile %5,77 gibi daha dar bir değişim sergilediği gösterilmiştir. Mohamed ve ark. [21], Fortuna çilek çeşidinde 238 kg N/ha mineral N gübre + %100 organik gübre ve yaprakdan 4 ml/L'de Ca+B uygulamasının; Quddus ve ark. [22], B uygulamasının; Özkaya, [23] Sabrina ve Albion çilek çeşitlerinde borik asit uygulamasının; Salman ve ark. [24], Chandler çilek çeşidinde Ca, B ve Zn elementlerinin yaprağa kombine şekilde uygulanmasının genel olarak meyve kalite kriterlerini olumlu yönde etkilediklerini rapor etmişlerdir.

Yetiştirme koşulları ile uygulamanın etkileşimi değerlendirildiğinde; yaprakdan B uygulanmış ve arısız koşulda yetiştirilen bitkilerde en yüksek (%6,66) SÇKM değerinin elde edildiği; en düşük değer (%5,79) ise arılı ortamda yetiştirilen ve topraktan B uygulanmış bitkilerin meyvelerinde ölçüldüğü tespit edilmiştir. İncelenen faktörlerin üçlü etkileşiminde ise, en yüksek SÇKM değeri %8,17 ile arısız ortamda ve yaprakdan B uygulanan, nisan ayında hasat edilen meyvelerde ölçülmüştür.

3.2. Farklı Uygulamalar Sonucu Aktif Hasat Sezonu Boyunca Meyve Et Sertlik Değerleri (Fruit Flesh Firmness Values Throughout Active Harvest Season as a Result of Different Treatments)

Meyve et sertlik değerleri Tablo 3 ve 4'de verilmiştir. Yapılan uygulamalar çileklerin meyve et sertlik değerini önemli ölçüde etkilemezken; aylar ve yetiştirme ortamlarının bu parametre üzerine önemli etkisinin olduğu saptanmıştır. Arısız ortamın arılı ortama göre

biraz daha sert etli çilekler ürettiği belirlenmiştir. Nisan ayında en yüksek meyve et sertlik değerleri saptanırken, bunu mayıs ayı izlemiştir.

Uygulamaların etkileri değerlendirildiğinde ise

Tablo 3. Fortuna çilek çeşidinin yetiştirme koşulları ile uygulamalara göre aylık ortalama meyve et sertlik değerleri (kg/cm²) (Monthly average fruit flesh hardness values in Fortuna strawberry cultivar by growing environments and treatments (kg/cm²)).

	Uygulamalar	Aylar			Yet. Koş. X Uyg. Ort.	Ortalama
		Mart	Nisan	Mayıs		
Arılı	Kontrol	0,070 ^{f,g,1}	0,094 ^{a,b}	0,066 ^g	0,077	0,075 ^B
	Yaprak	0,078 ^e	0,081 ^{d,e}	0,064 ^g	0,074	
	Toprak	0,070 ^{f,g}	0,083 ^{c,d,e}	0,068 ^g	0,073	
	Yap + Top	0,067 ^g	0,088 ^{b,c,d}	0,068 ^g	0,074	
	Ay X Yet. Koş. Ort.	0,071 ^c	0,086 ^{a,b}	0,066 ^d		
Arısız	Kontrol	0,063 ^g	0,091 ^{a,b}	0,082 ^{c,d,e}	0,079	0,080 ^A
	Yaprak	0,065 ^g	0,087 ^{b,c,d}	0,096 ^a	0,083	
	Toprak	0,069 ^{f,g}	0,089 ^{a,b,c}	0,076 ^{e,f}	0,078	
	Yap + Top	0,067 ^g	0,088 ^{b,c,d}	0,082 ^{c,d,e}	0,079	
	Ay X Yet. Koş. Ort.	0,066 ^d	0,089 ^a	0,084 ^b		
Ay Ortalaması		0,069 ^C	0,088 ^A	0,075 ^B		

²LSD^{yet.koş.} *** = 0,0022 LSD^{ay} *** = 0,0027
LSD^{ay x yet.koş.} *** = 0,0039 LSD^{yet.koş. x uyg.} = Ö.D.
LSD^{ay x yet.koş. x uyg.} *** = 0,0077

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; *** means p≤0.001).

Tablo 4. Fortuna çilek çeşidinde uygulamalara göre aylık ortalama meyve et sertlik değerleri (kg/cm²) (Monthly average fruit flesh hardness values in Fortuna strawberry cultivar by treatments (kg/cm²)).

Uygulamalar	Aylar			Uyg. Ort.
	Mart	Nisan	Mayıs	
Kontrol	0,067 ^{f,1}	0,093 ^a	0,074 ^e	0,078
Yaprak	0,072 ^{e,f}	0,084 ^{b,c}	0,080 ^{c,d}	0,078
Toprak	0,070 ^{e,f}	0,086 ^b	0,072 ^{e,f}	0,076
Yap + Top	0,067 ^f	0,088 ^{a,b}	0,075 ^{d,e}	0,077
Ay Ortalaması	0,069 ^C	0,088 ^A	0,075 ^B	

²LSD^{ay} *** = 0,0027 LSD^{uyg.} = Ö.D.
LSD^{ay x uyg.} *** = 0,0055

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; *** means p≤0.001).

topraktan yapılan uygulamanın meyve et sertliğini çok az düzeyde olumsuz yönde etkilediği saptanmıştır. Ay x uygulama etkileşimi incelendiğinde, genel olarak nisan ayında hasat edilen bütün uygulamaların diğer aylardaki uygulamalardan daha yüksek meyve et sertliğine sahip meyveler ürettikleri dikkati çekmiştir. Çalışmada yetiştirme koşulları ile uygulamaların etkileşiminde en yüksek meyve et sertlik değeri (0,083 kg/cm²), yapraktan B uygulanmış arısız ortamda yetiştirilen bitkilerden elde edilen meyvelerde ölçülmüştür. Meyve et sertliği üzerine bütün faktörlerin etkileşim değerleri 0,063 kg/cm² ile 0,096 kg/cm² arasında dağılım göstermiştir. En yüksek meyve et sertlik değeri (0,096 kg/cm²), yapraktan B uygulanmış, arısız koşulda yetiştirilen bitkilerin mayıs ayı meyvelerinde belirlenmiştir.

Araştırmacılar, olgun meyvelerde et sertlik değerlerindeki değişimin, öncelikle çeşide bağlı olduğunu ayrıca hasattan önceki çevre faktörlerinin de bu değere etki yaptığını rapor etmişlerdir [34,35]. Meyve etindeki sertliğin hasat zamanından etkilenmediği, ancak çeşitlere bağlı olarak önemli farklılıkların meydana geldiğini tespit eden çalışmalar olduğu da dikkati çekmiştir [32]. Başka bir denemede, hasadın sonlarına doğru deneme kapsamında incelenen bazı çeşitlerin meyve et sertliğinde artma eğilimi saptanırken, Monterey çeşidinde söz konusu dönemde herhangi bir değişimin olmadığı belirlenmiştir [36]. Giuggioli ve ark [33]'da inceledikleri çilek çeşitlerinde sezonun son iki hasadında biraz daha sert etli meyvelerin oluştuğuna dikkat çekmişlerdir. Araştırmacılar bu durumu söz konusu hasat döneminde hava sıcaklığının 5°C azalmasına bağlamışlardır. Elde edilen sonuçlar, çeşitlerin çevre faktörlerine karşı farklı tepkiler verdiklerini, artan hava sıcaklığının meyve et sertliğinin azalmasına neden olduğunu göstermektedir. Sonuçlandırılan bu çalışmada, artan sıcaklıkla beraber meyve et sertliğinin önemli ölçüde arttığı, bunun nedeninin ise özellikle nisan-mayıs aylarında bitkilere kalsiyumlu gübre verilmesi olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte küçülen meyvelerin, Ramos ve ark [37]'nın da tespit ettikleri gibi, meyve et sertlik değerlerinin yükselmesine neden oldukları şeklinde yorumlanabilir.

3.3. Farklı Uygulamalar Sonucu Aktif Hasat Sezonu Boyunca Meyve Dış Renk Değerleri (Fruit External Colour Values Throughout Active Harvest Season as a Result of Different Treatments)

Tüketicilerin pazarda çileğe olan talebini belirlemede en önemli parametrelerden birisi de dış renk özellikleridir. Çeşitlere ait dış renkle ilgili; parlaklık (L*) değerleri Tablo 5-6'da, yoğunluk (C*) değerleri Tablo 7-8'de, hue⁰ değerleri ise Tablo 9-10'da verilmiştir. Bu kapsamda meyvelerdeki dış renk L* değerinin arısız koşulda yetiştirilen bitkilerde önemli ölçüde yüksek olması yanında, gelişme sezonunun ilerlemesiyle meyvelerdeki L* değerinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

Çalışmada yapılan B uygulamaların L* değeri üzerine etkileri incelendiğinde (Tablo 5 ve 6); yaprak ve yaprak+toprak uygulamalarının L* değerini kontrol grubuna göre önemli ölçüde arttırdığı saptanmıştır. Uygulama x ay etkileşimi incelendiğinde, farkların istatistiksel açıdan önemsiz ve 30,6 ile 39,4 değerleri arasında dağılım gösterdikleri belirlenmiştir.

Tablo 5. Fortuna çilek çeşidinin yetiştirme koşulları ile uygulamalara göre aylık ortalama meyve dış renk L* değerleri (Monthly average fruit external colour L* values in Fortuna strawberry cultivar by growing environments and treatments).

	Uygulamalar	Aylar			Yet. Koş X Uyg. Ort.	Ortalama	
		Mart	Nisan	Mayıs			
Yetiştirme Koşulları	Arılı	Kontrol	31,4 ^{g,h,1}	37,1 ^{c-f}	37,7 ^{b,c,d}	35,4 ^B	35,2 ^B
		Yaprak	31,4 ^g	37,1 ^{c-f}	35,9 ^{e,f}	34,8 ^{B,C}	
		Toprak	32,1 ^g	37,3 ^{b-f}	35,8 ^f	35,1 ^{B,C}	
		Yap + Top	31,6 ^g	37,8 ^{b,c,d}	37,5 ^{b-e}	35,6 ^B	
		Ay X Yet. Koş. Ort.	31,6 ^c	37,3 ^b	36,7 ^b		
Arısız	Arısız	Kontrol	29,8 ^h	36,2 ^{d,e,f}	37,3 ^{b-f}	34,4 ^C	35,8 ^A
		Yaprak	32,2 ^g	37,6 ^{b-e}	42,8 ^a	37,5 ^A	
		Toprak	30,8 ^{g,h}	36,9 ^{c-f}	38,8 ^b	35,5 ^B	
		Yap + Top	32,2 ^g	36,5 ^{d,e,f}	38,4 ^{b,c}	35,7 ^B	
		Ay X Yet. Koş. Ort.	31,2 ^c	36,8 ^b	39,3 ^a		
Ay Ortalaması		31,4 ^C	37,1 ^B	38,0 ^A			

²LSD_{yet.koş.} * = 0,478 LSD_{ay} *** = 0,59
LSD_{ay x yet.koş.} *** = 0,83 LSD_{yet.koş. x uyg} *** = 0,96
LSD_{ay x yet.koş. x uyg} ** = 1,66

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: * p≤0,05, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (* means p≤0.05; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Tablo 6. Fortuna çilek çeşidinde uygulamalara göre aylık ortalama meyve dış renk L* değerleri (Monthly average fruit external colour L* values in Fortuna strawberry cultivar by treatments).

Uygulamalar	Aylar			Uyg. Ort.
	Mart	Nisan	Mayıs	
Kontrol	30,6 ¹	36,6	37,5	34,9 ^C
Yaprak	31,8	37,3	39,4	36,2 ^A
Toprak	31,5	37,1	37,3	35,3 ^{B,C}
Yap + Top	31,9	37,1	37,9	35,7 ^{A,B}
Ay Ortalaması	31,4 ^C	37,1 ^B	38,0 ^A	

²LSD_{ay} *** = 0,59 LSD_{uyg.} ** = 0,68 LSD_{ay x uyg} *** = Ö.D.

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Çalışmada yetiştirme ortamı ile yapılan uygulamaların etkileşimi incelendiğinde, meyve dış renk L* değeri bakımından istatistiksel açıdan diğerlerinden önemli ölçüde farklı ve yüksek olan değer (37,5), arısız koşulda yetiştirilen yaprak uygulaması yapılmış bitkilerden elde edilirken; en düşük değer (34,4) yine aynı yetiştiricilik koşullarındaki kontrol grubu bitkilerinde ölçülmüştür. Yetiştirme koşulları ile ayların etkileşimi bakımından en yüksek L* değeri, arısız koşulda yetiştirilen mayıs ayında hasat edilen meyvelerde belirlenirken, en düşük değerler mart ayında her iki yetiştiricilik koşulundaki meyvelerde ölçülmüştür. Faktörlerin üçlü etkileşimleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli olup, en yüksek değer (42,8) arısız koşulda yetiştirilen, yaprak B uygulaması yapılmış, mayıs ayına ait meyvelerde saptanmıştır. Genel olarak L* değeri 29,8 ile 42,8 arasında değişim göstermiştir.

Meyvelerde dış renk C* değerleri Tablo 7 ve 8'de gösterilmiştir. C* değerindeki azalma düşük renk dolgunluğunu ifade etmektedir. Yetiştirme koşulları meyve dış renk C* değeri üzerinde önemli bir değişime neden olmamıştır.

Yetiştirme koşulu x uygulama etkileşimi arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu, arısız koşulda ve topraktan B uygulamasında en yüksek C* değerli (41,7) meyveler üretildiği saptanmıştır. En düşük C* değeri ise (36,7) yine aynı şekilde topraktan B uygulanmış fakat arılı ortamda yetiştirilen meyvelerde tespit edilmiştir. Yapraktan uygulanan borun, meyve dış renk C* değerini önemli ölçüde artırarak renk yoğunluğuna olumlu etki yaptığı, kontrol grubuna ait meyvelerde ise 38,4 C* değeriyle renk yoğunluğunun önemli ölçüde düştüğü dikkati çekmiştir. En yüksek meyve dış renk C* değeri mayıs ayında hasat edilen meyvelerde belirlenmiştir. Söz konusu özelliğin ay x uygulama etkileşim değerleri, 34,3 ile 42,4 arasında dağılım gösterdiği saptanmıştır. Çalışmada incelenen bütün faktörlerin birlikte etkileşimleri arasındaki farkların istatistiksel olarak önemsiz oldukları, değerlerin 34,3 ile 42,4 arasında değişim gösterdikleri ortaya konulmuştur.

Çalışmada çilek meyve dış renk hue⁰ değeriyle ilgili değişimler Tablo 9 ve 10'da gösterilmiştir. Düşük hue⁰ değeri kırmızılığın arttığını ifade etmektedir. Deneme kapsamında incelenen iki farklı yetiştirme ortamından elde edilen meyvelerin hue⁰ değerleri birbirlerine çok yakın olup, aralarındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Hasat ayları içerisinde en yüksek hue⁰ değeri mayıs ayında hasat edilen meyvelerde ölçülmüştür. Mart ayındaki meyvelerin diğer aylara göre önemli düzeyde daha kırmızı oldukları tespit edilmiştir.

Ay x yetiştirme ortamı etkileşiminin hue⁰ değerleri arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuş olup, söz konusu değerler 25,5 (Mart x arısız) ile 33,8 (Mayıs x arısız) arasında dağılım göstermiştir. Uygulamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuş olup, B uygulamaları hue⁰ değerini önemli ölçüde artırarak, meyvelerdeki kırmızı

rengin azalmasına neden olmuştur. Ay x uygulama etkileşimleri arasındaki farklar önemli bulunmuş olup, meyvelerin hue⁰ değerleri 23,5 ile 34,3 arasında dağılım göstermiştir. Yetiştirme yeri ile yapılan uygulamaların etkileşiminde, en düşük hue⁰ değeri arısız koşulda yetiştirilen bitkilerin kontrol grubu meyvelerinde tespit edilmiştir.

Giuggioli ve ark [33], Murano çeşidinin meyve dış renk

Tablo 7. Fortuna çilek çeşidinin yetiştirme koşulları ile uygulamalara göre aylık ortalama meyve dış renk C* değerleri (Monthly average fruit external colour C* values in Fortuna strawberry cultivar by growing environments and treatments).

	Uygulamalar	Aylar			Yet. Koş X Uyg. Ort.	Ortalama	
		Mart	Nisan	Mayıs			
Yetiştirme Koşulları	Arılı	Kontrol	36,5	40,4	42,3	39,7 ^B	39,3
		Yaprak	39,2	38,5	40,6	39,4 ^{B,C}	
		Toprak	33,9	36,4	39,9	36,7 ^D	
	Yap + Top	40,3	40,7	43,1	41,4 ^A		
	Ay X Yet. Koş. Ort.	37,5 ^{d,1}	38,9 ^c	41,5 ^{a,b}			
Arısız	Kontrol	Kontrol	32,1	39,4	39,7	37,1 ^D	39,7
		Yaprak	38,4	42,3	44,2	41,6 ^A	
		Toprak	38,5	41,9	44,8	41,7 ^A	
	Yap + Top	36,9	38,8	39,8	38,5 ^C		
	Ay X Yet. Koş. Ort.	36,5 ^d	40,6 ^b	42,1 ^a			
Ay Ortalaması		36,9 ^C	39,7 ^B	41,8 ^A			
LSD _{yet.koş.} ²		= Ö.D.		LSD _{ay} ^{***}	= 0,69		
LSD _{ay x yet.koş.} ^{**}		= 0,98		LSD _{yet.koş. x uyg} ^{***}	= 1,13		
LSD _{ay x yet.koş. x uyg}		= Ö.D.					

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Tablo 8. Fortuna çilek çeşidinde uygulamalara göre aylık ortalama meyve dış renk C* değerleri (Monthly average fruit external colour L* values in Fortuna strawberry cultivar by treatments).

Uygulamalar	Aylar			Uyg. Ort.	
	Mart	Nisan	Mayıs		
Kontrol	34,3 ^{h,1}	39,9 ^{d,e,f}	41,0	38,4 ^C	
Yaprak	38,8 ^f	40,4 ^{c,d,e}	42,4 ^a	40,5 ^A	
Toprak	36,2 ^g	39,1 ^{e,f}	42,3 ^{a,b}	39,2 ^B	
Yap + Top	38,6 ^f	39,7 ^{d,e,f}	41,5 ^{a,b,c}	39,9 ^{A,B}	
Ay Ortalaması	36,9 ^C	39,7 ^B	41,8 ^A		
LSD _{ay} ^{***}		= 0,69		LSD _{uyg.}	= 0,79
LSD _{ay x uyg} ^{***}		= 1,38			

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: ***p≤0,001'i ifade etmektedir (** means p≤0.001).

Tablo 9. Fortuna çilek çeşidinin yetiştirme koşulları ile uygulamalara göre aylık ortalama meyve dış renk hue⁰ değerleri (Monthly average fruit external colour hue⁰ values in Fortuna strawberry cultivar by growing environments and treatments).

	Uygulamalar	Aylar			Yet. Koş. X Uyg. Ort.	Ortalama	
		Mart	Nisan	Mayıs			
Yetiştirme Koşulları	Arılı	Kontrol	26,5 ^{k,l,1}	30,8 ^{c-f}	31,3 ^{d,e}	29,5 ^{B,C,D}	29,2
		Yaprak	26,9 ^{j,k,l}	28,5 ^{g-j}	29,5 ^{e-h}	28,3 ^E	
		Toprak	26,9 ^{j,k,l}	29,2 ^{f-i}	29,1 ^{f-i}	28,4 ^{D,E}	
		Yap + Top	28,4 ^{g-k}	30,5 ^{d,e,f}	32,7 ^{b,c}	30,5 ^B	
		Ay X Yet. Koş. Ort.	27,2 ^d	29,7 ^b	30,7 ^b		
Arısız	Arısız	Kontrol	20,5 ^m	27,9 ^{h-l}	30,2 ^{e,f,g}	26,2 ^F	29,3
		Yaprak	27,8 ^{h-l}	29,6 ^{e-h}	39,0 ^a	32,2 ^A	
		Toprak	26,1 ^l	29,1 ^{f-i}	33,8 ^b	29,7 ^{B,C}	
		Yap + Top	27,4 ^l	27,5 ^l	32,2 ^{b,c,d}	29,0 ^{C,D,E}	
		Ay X Yet. Koş. Ort.	25,5 ^e	28,5 ^c	33,8 ^a		
Ay Ortalaması		26,3 ^C	29,1 ^B	32,2 ^A			

²LSD_{yet.koş.} = Ö.D. LSD^{***} = 0,69 LSD_{ay x yet.koş.}^{***} = 0,97
LSD_{yet.koş. x uyg.}^{***} = 1,12 LSD_{ay x yet.koş. x uyg.}^{**} = 1,94

1: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant)

2: Ö.D. Önemli değil, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Tablo 10. Fortuna çilek çeşidinde uygulamalara göre aylık ortalama meyve dış renk hue⁰ değerleri (Monthly average fruit external colour hue⁰ values in Fortuna strawberry cultivar by treatments).

Uygulamalar	Aylar			Uyg. Ort.
	Mart	Nisan	Mayıs	
Kontrol	23,5 ^h	29,3 ^d	30,8 ^c	27,9 ^C
Yaprak	27,4 ^{f,g}	29,0 ^{d,e}	34,3 ^a	30,2 ^A
Toprak	26,5 ^g	29,2 ^{d,e}	31,5 ^{b,c}	29,1 ^B
Yap + Top	27,9 ^{e,f}	28,9 ^{d,e}	32,4 ^b	29,8 ^{A,B}
Ay Ortalaması	26,3 ^C	29,1 ^B	32,2 ^A	

²LSD_{ay}^{***} = 0,69 LSD_{uyg.}^{***} = 0,79 LSD_{ay x uyg.}^{***} = 1,37

1: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

2: ***p≤0,001'i ifade etmektedir (*** means p≤0.001).

parlaklık değerlerinin 41,46-46,21 L* arasında dağılım göstererek denemedeki diğer çeşitlerden önemli ölçüde ayrıldığını, 'Triumph' çeşidinin meyvelerinin koyu renkleri (36,83-37,13 L*) nedeniyle lokal pazarlar için daha uygun olabileceğini belirlemişlerdir. Açık arazide yürütülen bir diğer çalışmada ise, artan gün/gece sıcaklıklarının meyve dış renginin daha kırmızı (azalan h⁰ değeri), daha koyu (düşük L* değeri) ve doygunluğu yoğun bir renge (artan C* değeri) neden olduğu rapor edilmiştir [38].

Albion ve Murano çilek çeşitleri kullanılarak yapılan bir su kültü çalışmasında, hasat mevsiminin ilerlemesiyle, L* ve C* değerlerinin önemli seviyede azaldığı, h⁰ değerinin ise arttığı tespit edilmiştir [36]. Başka bir çalışmada, ağustos ayında hasat edilen meyvelerde mayıs ayına göre daha düşük h⁰ ve daha yüksek C* ve L* değerleri ölçüldüğü, böylece söz konusu meyvelerin daha kırmızı, canlı ve parlak oldukları rapor edilmiştir. Deneme kapsamında incelenen Aromas'ın daha kırmızı ve koyu renkli olmasına karşın, Diamante ve Selva çeşitlerinin renk değerlerinin birbirlerine çok yakın seyrettiği tespit edilmiştir [32]. Elde edilen bu sonuçların meyvenin gelişmesi ve olgunlaşması sırasındaki sıcaklık ve ışık yoğunluğuna bağlı olarak değişebildiği savunulmuştur [39,40].

Buraya kadar yapılan açıklamalardan, meyvelerdeki dış renk değerlerinin genotipe çok bağlı olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte aynı parametre üzerine sıcaklık değerlerinde ve ışık yoğunluğundaki değişimler gibi iklim koşullarının, farklı şekillerde yapılan B gübrelemesinin, yetiştirme ortamının da etkin olduğu belirlenmiştir.

3.4. Farklı Uygulamalar Sonucu Aktif Hasat Sezonu Boyunca Meyve Suyu Asit Değerleri (Fruit Juice Titratable Acidity Values Throughout Active Harvest Season as a Result of Different Treatments)

Çalışmada titre edilebilir asit miktarlarına ait değerler Tablo 11 ve 12'de verilmiştir. Çilek meyvelerindeki asit içeriği tadı önemli düzeyde etkileyen bir kalite parametresidir. Meyvelerinde asit miktarının arılı koşulda diğer ortama göre çok az farkla fazla olduğu gözlenmiştir. Ay etkisi incelendiğinde, mart ayından mayıs ayına doğru artan sıcaklık ve ışık yoğunluğunun da etkisiyle meyvelerin asit içeriğinin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Ay x yetiştirme koşulu etkileşiminin meyve asit miktarına etkileri arasındaki farklar önemli bulunmuş olup; bu değerler %0,56 ile %1,49 arasında dağılım göstermiştir. Uygulamalar, birbirine yakın asit düzeyine sahip meyvelerin elde edilmesini sağlamıştır. Her ne kadar uygulamaların meyve asit içeriği üzerinde meydana getirdiği farklar istatistiksel olarak önemli bulunsun da pratik açıdan değerlerin birbirine çok yakın oldukları dikkati çekmiştir.

Çalışmada uygulama x ay etkileşimi arasındaki farklar önemsiz bulunmuş olup, söz konusu etkileşim bakımından asit değerleri %0,56 ile %1,49 arasında değişim göstermiştir. Yetiştirme koşulları x uygulama etkileşim değerleri arasındaki farkların istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır. Arılı koşulda ve toprak+yapraktan B uygulamasının meyvelerde en yüksek asit değerinin (%1,00) elde edilmesine neden olduğu ve diğer kombinasyonlardan önemli ölçüde ayrıldığı, en düşük asit düzeyinin %0,97 değeriyle arısız koşulda yetiştirilen ve topraktan B uygulaması yapılan bitkilerin meyvelerinde ölçüldüğü dikkati çekmiştir. İncelenen bütün faktörlerin etkileşiminde önemli farklılığın olmadığı tespit edilmiştir. Bu

kapsamda; asit değerlerinin %0,55 ile %1,51 arasında olduğu görülmüştür.

Voça ve ark [41]'nin çalışmalarında çeşide bağlı olarak %0,49-0,84 değerleri arasında değişen sitrik asit cinsinden saptanan asit miktarlarının, sonuçlandırılan bu çalışma ile nispeten uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Tablo 11. Fortuna çilek çeşidinde yetiştirme koşulları ile uygulamalara göre aylık ortalama meyve suyu asit içeriği (%) (Monthly average fruit juice titratable acidity values in Fortuna strawberry cultivar by growing environments and treatments).

	Uygulamalar	Aylar			Yet. Koş X Uyg. Ort.	Ortalama
		Mart	Nisan	Mayıs		
Yetiştirme Koşulları Arılı	Kontrol	1.49	0.91	0.56	0.989 ^{B,C}	0,99 ^A
	Yaprak	1.50	0.92	0.57	0.994 ^B	
	Toprak	1.50	0.92	0.56	0.993 ^B	
	Yap + Top	1.51	0.93	0.57	1.000 ^A	
	Ay X Yet. Koş. Ort.	1.49 ^{a,1}	0.92 ^c	0.57 ^e		
Yetiştirme Koşulları Arısız	Kontrol	1.49	0.91	0.56	0.987 ^C	0,98 ^B
	Yaprak	1.47	0.91	0.56	0.979 ^D	
	Toprak	1.46	0.89	0.55	0.967 ^E	
	Yap + Top	1.47	0.91	0.56	0.978 ^D	
	Ay X Yet. Koş. Ort.	1.47 ^b	0.90 ^d	0.56 ^f		
Ay Ortalaması		1.48^A	0.91^B	0.56^C		

²LSD_{yet.koş.y} *** = 0,0033 LSD_{ay} *** = 0,0039
LSD_{ay x yet.koş} ** = 0,0056 LSD_{yet.koş. x uyg} *** = 0,0065
LSD_{ay x yet.koş. x uyg} = Ö.D.

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Tablo 12. Fortuna çilek çeşidinde uygulamalara göre aylık ortalama meyve suyu asit içeriği (%) (Monthly average fruit juice titratable acidity values in Fortuna strawberry cultivar by treatments).

Uygulamalar	Aylar			Uyg. Ort.
	Mart	Nisan	Mayıs	
Kontrol	1,48	0,91	0,56	0,988 ^{A,1}
Yaprak	1,48	0,91	0,56	0,987 ^A
Toprak	1,48	0,91	0,56	0,980 ^B
Yap + Top	1,49	0,92	0,56	0,989 ^A
Ay Ortalaması	1,48^A	0,91^B	0,56^C	

²LSD_{ay} *** = 0,0039 LSD_{uyg.} ** = 0,0046
LSD_{ay x uyg} = Ö.D.

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; ** means p<0.01; *** means p<0.001).

3.5. Farklı Uygulamalar Sonucu Aktif Hasat Sezonu Boyunca Meyve Suyu pH Değerleri (Fruit Juice pH Values Throughout Active Harvest Season as a Result of Different Treatments)

Çalışmada meyve suyu pH değerleri Tablo 13 ve 14'de gösterilmiştir. Meyve suyu pH değerleri yetiştirme koşullarından önemli ölçüde etkilenmiştir.

Tablo 13. Fortuna çilek çeşidinde yetiştirme koşulları ile uygulamalara göre aylık ortalama meyve suyu pH değerleri (Monthly average fruit juice pH values in Fortuna strawberry cultivar by growing environments and treatments).

	Uygulamalar	Aylar			Yet. Koş X Uyg. Ort.	Ortalama
		Mart	Nisan	Mayıs		
Yetiştirme Koşulları Arılı	Kontrol	3,99	3,90	3,94	3,95 ^{B,C}	3,97 ^A
	Yaprak	3,95	4,02	3,93	3,97 ^{A,B}	
	Toprak	4,02	3,90	3,97	3,96 ^{A,B}	
	Yap + Top	3,97	4,06	3,95	3,99 ^A	
	Ay X Yet. Koş. Ort.	3,98	3,97	3,95		
Yetiştirme Koşulları Arısız	Kontrol	4,00	3,92	3,89	3,94 ^{B,C,D}	3,90 ^B
	Yaprak	3,91	3,91	3,91	3,91 ^{C,D}	
	Toprak	3,88	3,84	3,85	3,86 ^E	
	Yap + Top	3,90	3,93	3,88	3,90 ^D	
	Ay X Yet. Koş. Ort.	3,92	3,90	3,88		
Ay Ortalaması		3,95^{A,1}	3,93^{A,B}	3,91^B		

²LSD_{yet.koş.} *** = 0,021 LSD_{ay} * = 0,026
LSD_{ay x yet.koş.} = Ö.D. LSD_{yet.koş. x uyg} ** = 0,059
LSD_{ay x yet.koş. x uyg} = Ö.D.

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, *p≤0,05, **p≤0,01, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; * means p≤0.05; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Tablo 14. Fortuna çilek çeşidinde uygulamalara göre aylık ortalama meyve suyu pH değerleri (Monthly average fruit juice titratable acidity values in Fortuna strawberry cultivar by treatments).

Uygulamalar	Aylar			Uyg. Ort.
	Mart	Nisan	Mayıs	
Kontrol	3,99	3,91	3,92	3,94
Yaprak	3,92	3,96	3,92	3,94
Toprak	3,95	3,87	3,91	3,91
Yap + Top	3,93	3,99	3,92	3,94
Ay Ortalaması	3,95^{A,1}	3,93^{A,B}	3,91^B	

²LSD_{ay} * = 0,026 LSD_{uyg.} = Ö.D. LSD_{ay x uyg} *** = 0,051

¹: Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Differences between averages showed by different letters are statistically significant).

²: Ö.D. Önemli değil, *p≤0,05, ***p≤0,001'i ifade etmektedir (Ö.D. means not-significant; ** means p≤0.01; *** means p≤0.001).

Bu kapsamda arılı koşullarda yetiştirilen bitkilerde pH değerinin arısız koşula göre önemli ölçüde yüksek (3,97) olduğu belirlenmiştir. Aylar arasındaki farkların önemli olduğu bulunmuştur. Bu kapsamda en yüksek pH değeri (3,95) Mart ayında ölçülmüştür.

Ay x yetiştirme koşulu etkileşimi sonucunda pH değerleri arasındaki farklar istatistiksel açıdan önemsiz bulunmuş olup, 3,88 ile 3,98 arasında dağılım göstermiştir. Farklı şekillerde yapılan B uygulamalarının meyve suyu pH değerlerini önemli düzeyde etkilemediği, öte yandan yetiştirme koşulları x uygulama etkileşim değerleri arasındaki farkların ise önemli olduğu bulunmuştur.

4. Sonuçlar (Conclusion)

Fortuna çilek çeşidinde arı ve farklı şekillerde B uygulamalarının bazı meyve kalite parametreleri üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmada genel olarak her bir kriterin yetiştirme koşulları, farklı şekilde B uygulamaları ve gelişme sezonu boyunca meydana gelen iklimsel değişimlere tepkilerinin farklı olduğu belirlenmiştir.

En yüksek SÇKM, meyve et sertlik ve meyve dış renk L* değerleri arısız ortamda ve yapraktan B uygulanan meyvelerde ölçülmüştür. En kırmızı meyveler Mayıs ayında hasat edilmiştir. Yapraktan B uygulamasının meyve dış renk yoğunluğuna (C*) olumlu etki yaptığı, yine Mayıs ayında hasat edilen meyvelerin renk yoğunluklarının diğer aylardan iyi olduğu dikkati çekmiştir. B uygulamalarının meyve dış renk hue^o değerini artırarak, kırmızı rengin azalmasına neden olduğu, bu açıdan arısız koşullarda yetiştirilen bitkilerin kontrol grubu meyvelerinin daha iyi kırmızı oldukları dikkati çekmiştir. Deneme kapsamında incelenen faktörlerin ve kombinasyonlarının meyve suyu asit düzeyine pratik açıdan etkili olmadıkları gözlemlenmiştir. Farklı çilek çeşitlerinde, farklı dozlarda, farklı yapıdaki güncel ve çevre dostu kimyasalların yaprak uygulamaları şeklinde denenmesinde ve ticari yetiştiriciliğe bilgi sunulmasında yarar vardır.

Teşekkürler

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi (Proje numarası: FBA-2018-9973) tarafından desteklenen projeden üretilmiş olup, söz konusu birime teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- [1]. Abrol, D. P., Gorka, A. K., Ansari, M. J., Al-Ghamdi, A., & Al-Kahtani, S. (2019). Impact of insect pollinators on yield and fruit quality of strawberry. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(3), 524-530. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.08.003>.
- [2]. Darrow, G. M. (1966). *The Strawberry: History, Breeding and Physiology* (pp.447). Holt, Rinehart and Winston, ISBN 9780817340117.
- [3]. Connelly, H., Poveda, K., & Loeb, G. (2015). Landscape

simplification decreases wild bee pollination services to strawberry. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 211, 51-56. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.05.004>.

- [4]. Abrol, D. P. (2015). *Pollination Biology, Vol.1: Pests and Pollinators of Fruit Crops*. Springer International Publishing. ISBN 9783319210858.
- [5]. Wietzke, A., Westphal, C., Gras, P., Kraft, M., Pfohl, K., Karlovsky, P. & Smit, I. (2018). Insect pollination as a key factor for strawberry physiology and marketable fruit quality. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 258, 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.01.036>.
- [6]. Chang, Y. D., Lee, M. Y., & Mah, Y. (2000). Pollination on strawberry in the vinyl house by *Apis mellifera* L. and *A. cerana* Fab. VIII International Symposium on Pollination-Pollination: Integrator of Crops and Native Plant Systems, 561, 257-262. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2001.561.38>.
- [7]. Bajcz, A. W., Hiebeler, D., & Drummond, F. A. (2017). Grid-Set-Match, an agent-based simulation model, predicts fruit set for the lowbush blueberry (*Vaccinium angustifolium*) agroecosystem. *Ecological Modelling*, 361, 80-94. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2017.07.026>.
- [8]. Qu, H., Seifan, T., Tielbörger, K., & Seifan, M. (2013). A spatially explicit agent-based simulation platform for investigating effects of shared pollination service on ecological communities. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 37, 107-124. <https://doi.org/10.1016/j.simpat.2013.06.003>.
- [9]. Brown, P. H., & Hu, H. (1996). Phloem mobility of boron is species dependent: evidence for phloem mobility in sorbitol-rich species. *Annals of Botany*, 77(5), 497-506. <https://doi.org/10.1006/anbo.1996.0060>.
- [10]. Wimmer, M. A., & Eichert, T. (2013). Mechanisms for boron deficiency-mediated changes in plant water relations. *Plant Science*, 203, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2012.12.012>.
- [11]. Li, Q., Liu, Y., Pan, Z., Xie, S., & Peng, S. A. (2016). Boron deficiency alters root growth and development and interacts with auxin metabolism by influencing the expression of auxin synthesis and transport genes. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 30(4), 661-668. <https://doi.org/10.1080/13102818.2016.1166985>.
- [12]. Dimou, M., Taraza, S., Thrasyvoulou, A., & Vasilakakis, M. (2008). Effect of bumble bee pollination on greenhouse strawberry production. *Journal of Apicultural Research*, 47(2), 99-101. <https://doi.org/10.1080/00218839.2008.11101433>.
- [13]. Paydas, S., Eti, S., Kaftanoglu, O., Yasa, E., & Derin, K. (1998). Effects of pollination of strawberries grown in plastic greenhouses by honeybees and bumblebees on the yield and quality of the fruits. XXV International Horticultural Congress, Part 3: Culture Techniques with Special Emphasis on Environmental Implications, 513, 443-452. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.1998.513.53>.
- [14]. Andersson, G. K., Rundlöf, M., & Smith, H. G. (2012). Organic farming improves pollination success in strawberries. *PLoS one*, 7(2), e31599. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0031599>.

org/10.1371/journal.pone.0031599.

- [15]. Feltham, H., Park, K., Minderman, J., & Goulson, D. (2015). Experimental evidence that wildflower strips increase pollinator visits to crops. *Ecology and Evolution*, 5(16), 3523-3530. <https://doi.org/10.1002/ece3.1444>.
- [16]. Klatt, B. K., Holzschuh, A., Westphal, C., Clough, Y., Smit, I., Pawelzik, E., & Tschamntke, T. (2014). Bee pollination improves crop quality, shelf life and commercial value. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 281(1775), 20132440. <https://doi.org/10.1098/rspb.2013.2440>.
- [17]. Ceuppens, B., Ameye, M., Van Langenhove, H., Roldan-Ruiz, I., & Smaghe, G. (2015). Characterization of volatiles in strawberry varieties 'Elsanta' and 'Sonata' and their effect on bumblebee flower visiting. *Arthropod-Plant Interactions*, 9, 281-287. <https://doi.org/10.1007/s11829-015-9375-y>.
- [18]. Grab, H., Blitzer, E. J., Danforth, B., Loeb, G., & Poveda, K. (2017). Temporally dependent pollinator competition and facilitation with mass flowering crops affects yield in co-blooming crops. *Scientific Reports*, 7(1), 45296.
- [19]. Özkaya, O., Dündar, Ö., Kargı, S. P., Özkaya, A., Demircioğlu, H., Yavuz, N., & Sarıdaş, M. A. (2017). Effects of foliar application of calcium and boron on quality parameters and biochemical composition of strawberry fruit during shelf life. *Bahçe*, 46(Special Issue 1: Internationally Attended Berries Symposium), 297-302.
- [20]. Sarıdaş, M. A., Karabıyık, Ş., Eti, S., & Paydaş Kargı, S. (2021). Boron applications and bee pollinators increase strawberry yields. *International Journal of Fruit Science*, 21(1), 481-491. <https://doi.org/10.1080/15538362.2021.1907010>.
- [21]. Mohamed, M. H., Petropoulos, S. A., & Ali, M. M. E. (2021). The application of nitrogen fertilization and foliar spraying with calcium and boron affects growth aspects, chemical composition, productivity and fruit quality of strawberry plants. *Horticulturae*, 7(8), 257. <https://doi.org/10.3390/horticulturae7080257>.
- [22]. Quddus, M. A., Siddiky, M. A., Ali, M. R., Ahmed, R., Sarker, K. K., & Arfin, M. S. (2022). Influence of boron and zinc on yield, nutrient uptake and quality of strawberry. *Journal of Plant Nutrition*, 45(6), 866-882. <https://doi.org/10.1080/01904167.2021.1998528>.
- [23]. Özkaya, A. (2022). The role of foliar applications of boron and gibberellic acid (GA3) on yield and quality in different strawberry types (Publication No. 709703) [M.Sc. Thesis, Uşak University]. Council of Higher Education.
- [24]. Salman, M., Ullah, S., Razzaq, K., Rajwana, I. A., Akhtar, G., Faried, H. N., ... & Khalid, S. (2022). Combined foliar application of calcium, zinc, boron and time influence leaf nutrient status, vegetative growth, fruit yield, fruit biochemical and anti-oxidative attributes of "Chandler" strawberry. *Journal of Plant Nutrition*, 45(12), 1837-1848. <https://doi.org/10.1080/01904167.2022.2035759>.
- [25]. Kamar, R., Sarıdaş, M. A., & Paydaş, S. (2023). The effects of different salt concentrations on the yield and pomological properties in strawberry. *Çukurova Journal of Agricultural and Food Sciences*, 38(1), 40-56. <https://doi.org/10.36846/CJAIFS.2023.97>.
- [26]. Galletta, G. J., Maas, J. L., Enns, J. M., Draper, A. D., Dale, A., & Swartz, H. J. (1995). 'Mohawk' Strawberry. *HortScience*, 30(3), 631-634. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.30.3.631>.
- [27]. Rutkowski, K. P., Kruczynska, D. E., & Zurawicz, E. (2006). Quality and shelf life of strawberry cultivars in Poland. V International Strawberry Symposium, 708, 329-332. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2006.708.56>.
- [28]. Laugale, V., & Bite, A. (2004). Fresh and processing quality of different strawberry cultivars for Latvia. V International Strawberry Symposium, 708, 333-336. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2006.708.57>.
- [29]. Liu, L., Ji, M. L., Chen, M., Sun, M. Y., Fu, X. L., Li, L., & Zhu, C. Y. (2016). The flavor and nutritional characteristic of four strawberry varieties cultured in soilless system. *Food Science & Nutrition*, 4(6), 858-868. <https://doi.org/10.1002/fsn3.346>.
- [30]. Cao, F., Guan, C., Dai, H., Li, X., & Zhang, Z. (2015). Soluble solids content is positively correlated with phosphorus content in ripening strawberry fruits. *Scientia Horticulturae*, 195, 183-187. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.018>.
- [31]. Ojeda-Real, L. A., Lobit, P., Cárdenas-Navarro, R., Grageda-Cabrera, O., Farías-Rodríguez, R., Valencia-Cantero, E., & Macías-Rodríguez, L. (2009). Effect of nitrogen fertilization on quality markers of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch. cv. Aromas). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(6), 935-939. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3531>.
- [32]. Pelayo-Zaldívar, C., Ebeler, S. E., & Kader, A. A. (2005). Cultivar and harvest date effects on flavor and other quality attributes of California strawberries. *Journal of Food Quality*, 28(1), 78-97. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2005.00005.x>.
- [33]. Giuggioli, N. R., Briano, R., Alvariza, P., & Peano, C. (2018). Preliminary evaluation of day-neutral strawberry cultivars cultivated in Italy using a qualitative integrated approach. *Horticultural Science*, 45(1), 29-36. <https://doi.org/10.17221/106/2016-HORTSCI>.
- [34]. Kader, A. A. (1991). The strawberry into the 21st century. In A. Dale, J. J. Ruby (Eds.), *Quality and its maintenance in relation to the postharvest physiology of strawberry* (pp. 145-152). Timber Press. ISBN 0881921971.
- [35]. Perkins-Veazie, P., & Collins, J. K. (1995). Strawberry fruit quality and its maintenance in postharvest environments. *Advances in Strawberry Research*, 14, 1-8. Retrieved from <https://www.ars.usda.gov/research/publications/publication/?seqNo115=61231>.
- [36]. Šamec, D., Maretić, M., Lugarić, I., Mešić, A., Salopek-Sondi, B., & Duralija, B. (2016). Assessment of the differences in the physical, chemical and phytochemical properties of four strawberry cultivars using principal component analysis. *Food Chemistry*, 194, 828-834. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.095>.

- [37]. Ramos, P., Parra-Palma, C., Figueroa, C. R., Zuñiga, P. E., Valenzuela-Riffo, F., Gonzalez, J., & Morales-Quintana, L. (2018). Cell wall-related enzymatic activities and transcriptional profiles in four strawberry (*Fragaria x ananassa*) cultivars during fruit development and ripening. *Scientia Horticulturae*, 238, 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.04.064>.
- [38]. Krüger, E., Josuttis, M., Nestby, R., Toldam-Andersen, T. B., Carlen, C., & Mezzetti, B. (2012). Influence of growing conditions at different latitudes of Europe on strawberry growth performance, yield and quality. *Journal of Berry Research*, 2(3), 143-157. <https://doi.org/10.3233/JBR-2012-036>.
- [39]. Sistrunk, W. A., & Morris, J. R. (1985). Quality acceptance of juices of two cultivars of muscadine grapes mixed with other juices. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 110(3), 328-332. <https://doi.org/10.21273/JASHS.110.3.328>.
- [40]. Kalt, W., & McDonald, J. (1997). Strawberry fruit composition during the harvest season. *HortScience*, 32(3), 438E-438. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.32.3.438E>.
- [41]. Voča, S., Dobričević, N., Dragović-Uzelac, V., Duralija, B., Družić, J., Čmelik, Z., & Babojelić, M. S. (2008). Fruit quality of new early ripening strawberry cultivars in Croatia. *Food Technology & Biotechnology*, 46(3), 292-298.



Alzheimer ve Parkinson hastalıklarında bor içeren bileşiklerin nörokoruyucu etkisi

Barış Bitmez ^{1,*}, Beste Balbal ²

¹*İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Nörolojik Bilimler Enstitüsü, Sinirbilim Anabilim Dalı, İstanbul, 34098, Türkiye*

²*Dokuz Eylül Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tıbbi Biyoloji ve Genetik Bölümü, İzmir, 35330, Türkiye*

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 22 Aralık 2023

Kabul 14 Şubat 2024

Online 29 Mart 2024

Derleme

DOI: 10.30728/boron.1408368

Anahtar kelimeler:

Alzheimer hastalığı

Bor

Nörodejenerasyon

Nöroinflamasyon

Parkinson hastalığı

ÖZET

Bu derlemede bor içeren bileşiklerin nörodejenerasyon süreci üzerindeki etkileri anlatılmaktadır. Bor içeren bileşikler nöronlar üzerinde çeşitli koruyucu etkiler gösterirler. Son araştırmalar, bor takviyesinin nöronlarda antioksidan savunma mekanizmalarının artmasına yol açtığını, inflamasyonu baskıladığını ve oksidatif hasara karşı iyi bir koruma potansiyeli sergilediğini göstermiştir. Bu doğrultuda yazılan derleme makalesinde, bor içeren bileşiklerin nöro-koruyucu etkilerinin araştırıldığı çalışmalar incelendi ve bor içeren bileşiklerin nörodejeneratif hastalıkların tedavisinde spesifik hedeflere ilaç olarak uygulanmasına ilişkin daha ileri çalışmalara gerek olduğu tespit edildi.

Neuroprotective effect of boron-containing compounds on Alzheimer's and Parkinson's diseases

ARTICLE INFO

Article History:

Received December 22, 2023

Accepted February 14, 2024

Available online March 29, 2024

Review

DOI: 10.30728/boron.1408368

Keywords:

Alzheimer disease

Boron

Neurodegeneration

Neuroinflammation

Parkinson disease

ABSTRACT

This review describes the effects of boron-containing compounds on the neurodegeneration process. Boron-containing compounds show various protective effects on neurons. Recent studies have shown that boron supplementation leads to increased antioxidant defense mechanisms in neurons, suppressing inflammation and exhibiting the potential to protect against oxidative damage. In this review article, studies investigating the neuroprotective effects of boron-containing compounds were examined and it was determined that further studies were needed on the application of boron-containing compounds as drugs to specific targets in the treatment of neurodegenerative diseases.

1. Giriş (Introduction)

Bor, doğada bor tuzları halinde birçok gıdada doğal olarak bulunan ve besin takviyesi olarak temin edilebilen, çiy avokado, yer fıstığı, üzüm suyu, kuru erik suyu ve sofras şarabı gibi çeşitli gıda maddelerinde bulunan, bitkiler ve insanlar tarafından kullanılan bir eser elementtir [1,2]. Borik asit, boraks, üleksit, kernit ve kolemanit gibi boratlar gıda endüstrisi ve sağlık sistemleri de dahil 400'den fazla alanda kullanılmaktadır [2]. Bu nedenle bor içeren bileşiklerin uygulama ve kullanım alanları her geçen gün artmakta ve dünya çapında stratejik bir element olarak kabul edilmektedir

[3]. Bor, farmasötik ilaçların geliştirilmesine potansiyel taşıyan bir elementtir. Çeşitli malignitelere karşı *in vitro* ve *in vivo* aktivite gösteren bir proteazom inhibitörü olan Bortezomib (Velcade), 2003 yılından beri klinik olarak kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Tavaborol (Kerydin), onikomikozun topikal tedavisi için 2014 yılında FDA tarafından onaylanan, bor içeren küçük moleküllü bir antifungal ajandır. Bor içeren bazı bileşikler aynı zamanda fosfodiesteraz 4 enzimine (PDE4) ve sitokin salınımına karşı önleyici aktivite göstererek yaşlanma ve Alzheimer hastalığında (AH) bilişsel gelişimi etkilediği gösterilmiştir [4]. Bor

*Corresponding author: bariss.bitmezz@gmail.com

içeren bileşiklerin fizyolojik ve biyokimyasal rolü geniş çapta araştırılmakta ve yapılan çalışmalarda, borun besinsel miktarlarda biyoaktif bir element olduğu, D vitamini, enzimler, hormonlar, mineral metabolizmaları, biyokimyasal parametreler ve reaktif oksijen türlerini etkileyerek insan ve hayvan sağlığında önemli bir rol oynadığı [2], kemik büyümesini ve merkezi sinir sistemi fonksiyonunu olumlu bir şekilde etkilediği gösterilmiştir [5]. Uygun miktarda borun, hücrelerin çoğalması ve farklılaşması üzerinde koruyucu ve tedavi edici etkileri olduğu rapor edilmiştir [6]. Yetişkinler için tek bir diyetdeki bor miktarı 0,15 ila 40 mg arasındadır. Bu miktarın yaklaşık %20'si sebze, meyve ve meyveli içecek ürünlerinden sağlanmaktadır [2]. Ayrıca, Dünya Sağlık Örgütü, yetişkinler için borun, ortalama güvenli alım düzeyinin 1-13 mg/gün olması gerektiğini bildirmiş [5,7] ancak sonrasında 0,4 mg/kg olarak güncellemiştir [6].

Bu doğrultuda yazılan derleme makalesinde, bor içeren bileşiklerin nöro-koruyucu etkilerinin araştırıldığı çalışmalar incelendi ve literatüre bor içeren bileşiklerin, nörodejenerasyon sürecini nasıl etkilediğinin aydınlatılmasına katkı sağlanması amaçlandı.

2. Alzheimer Hastalığı (Alzheimer's Disease)

AH, dünya çapında 45 milyon insanı etkileyen demansın birincil nedenidir ve beşinci önde gelen ölüm nedenidir [8]. Prevalansı yaşla birlikte artar ve kadınlarda daha yüksek oranlar görülür [9]. Yalnızca Amerika Birleşik Devletleri'nde bugün tahminen 5,8 milyon kişi AH demansı ile yaşıyor ve bu sayının 2050 yılına kadar 13,8 milyona çıkması bekleniyor [10]. Global Burden of Disease Study, AH'nin hızla büyüyen bir hastalık olduğunu, Batı Avrupa'da demansın 65-69 yaş grubundakilerin %2,5'ünü ve 90-94 yaş grubundakilerin %40'ını etkilediğini vurgulamaktadır [10,11].

2.1. Alzheimer Hastalığı Patolojisi (Pathology of the Alzheimer's Disease)

AH patolojisinin ayırt edici özelliği Amiloid β ($A\beta$) proteininin hücre dışı toplanmasıyla oluşan $A\beta$ plakları ve hiperfosforile Tau proteini tarafından oluşan nörofibriler yumaklardır (NFT) [12]. AH'nin diğer ortak özellikleri; sinaptik hasar, sinaptik kayıp ve sinapslardaki yapısal değişiklikler gibi anormallikler ve işlev bozukluklarıdır [13]. AH'de, beyinde anormal amiloid ve tau protein birikiminin, semptomların başlangıcından 10-20 yıl önce başladığı düşünülmektedir [14]. Beyinde $A\beta$ birikimi başlangıçta serebral bölgelerde meydana gelmekte ve neokorteksten allokortekse, sonrasında beyin sapına ve serebelluma kadar ulaşmaktadır [10].

2.2. Alzheimer Hastalığı Moleküler Mekanizmaları (Molecular Mechanisms of the Alzheimer's Disease)

2.2.1. Amiloid hipotezi (Amyloid hypothesis)

$A\beta$, nöronal membranda bulunan sinir büyümesi ve onarımı için gerekli olan Amiloid Prekürsör Protein

(APP) adı verilen büyük bir protein tarafından üretilir [15].

APP; α -, β - ve γ - sekretaz adlı enzimlerin etkisiyle parçalanabilir. APP, amiloidojenik olmayan (salgılayıcı) ve amiloidojenik yol olmak üzere iki ana yolla parçalanır. Alzheimer hastası olan bireylerde denge, amiloidojenik yola kayar. APP, amiloidojenik olmayan yolda genellikle metallopeptidaz domain 10 (ADAM10) α -sekretazlar tarafından işlenerek, zara bağlı C-terminal fragmanı α (CTF α veya C83) oluşur ve çözünür N-terminal fragmanı sAPP α ise serbest bırakılır. CTF α ; nöronal düzenlemeye yardımcı olan APP intrasellüler domain (AICD) oluşturmak için γ -sekretaz tarafından bölünür. APP'nin amiloidojenik işlenmesi, zara bağlı β - ve γ -sekretazların sıralı etkisi ile gerçekleştirilir. β -APP parçalayıcı enzim-1 (BACE1) β -Sekretaz, APP'yi membrana bağlı C-terminal fragmanı β (CTF β veya C99) ve N-terminal sAPP β 'ye ayırır. CTF β , daha sonra γ -sekretazlar tarafından bölünerek hücre dışı $A\beta_{1-40}$ (90%), $A\beta_{1-42}$ (10%) ve AICD oluşturur [10,16,17].

42 amino asit uzunluğunda amfipatik yapıdaki çözünemeyen $A\beta_{1-42}$, beyinde nörotoksik özelliklere sahip oligomerler halinde birikerek plaklar oluşturur ve hücreler üzerinde toksik özellik gösterir [18]. Oluşan amiloid plaklar, nöronal membran üzerinde N-metil-D-aspartat reseptörü (NMDAR), AMPA reseptörü (AMPA), nikotinik asetilkolin reseptörü (nAChR), muskarinik asetilkolin reseptör (mAChR)'lerini bloke eder ve sinaptik iletimi bozar. $A\beta$ plakları, reaktif oksijen türleri (ROT) üretimi ile mitokondriyal oksidatif stresi indükler ve nöron ölümü ile apoptozu indükleyen bir dizi genin (Tümör önleyici protein (p53), BCL2 ilişkili hücre ölümü agonistleri (Bad), BCL2 ile ilişkili X (Bax)) üretimi ile kaspaz-3 ve kaspaz-9 aktive olur. Amiloid plaklar ayrıca, astrositler ve mikroglia gibi inflamatuvar hücreleri aktive ederek inflamatuvar reaksiyonları indüklemek için kemokinler ve sitokinler üretir. Hepsi birlikte nöral ölüme yol açmaktadırlar [19-23].

2.2.2. Tau hipotezi (Tau hypothesis)

Tau proteini, nöronlarda bulunan hücresel ürünlerin anterograd veya retrograd taşınması için köprü oluşturan mikrotübüllerin stabilizasyonunu sağlar [24,25]. Tau, nöronlarda ve daha az derecede glial hücrelerde bulunur. Esas olarak, olgun nöronlarda yer alan aksonal bir proteindir, ancak çekirdekte, mitokondride, dendritlerde, sinapslarda ve plazma zarında da bulunabilir [24]. Tau proteininin anormal agregasyonu; nöroinflamasyona, mitokondriyal işlev bozukluğuna ve nöronal hasarla sonuçlanan sinaptik bozukluğa neden olur [26]. $A\beta$ tarafından oluşturulan ROT, çeşitli kinazları aktive eder ve tau'nun hiperfosforile olmasına neden olur. Tau'nun hiperfosforilasyonu, tau'nun mikrotübülden ayrılmasıyla sonuçlanır, bu da mikrotübül dengesizleşmesine ve hücre içinde tau proteininin oligomerizasyonuna yol açar. Tau oligomerizasyonunun bir sonucu olarak NFT oluşur ve nöronun apoptozisine yol açar [19,20,27,28].

2.2.3. Kolinerjik hipotez (*Cholinergic hypothesis*)

Beyinde asetilkolin (ACh); hafıza, dikkat, duyuşsal bilgi ve öğrenme gibi çeşitli fizyolojik süreçlerde yer alır [29]. Kolinerjik nöronların dejenerasyonu, AH gibi yaşa bağılı nörodejeneratif hastalıklarda kolinerjik atrofi, bilişsel işlev ve hafıza kaybına sebep olur [30]. Özellikle bazal ön beyin kolinerjik nöronlarında oluşan Aβ kaynaklı kolinerjik sistem disfonksiyonu, AH'nin erken başlangıçlı bir özelliğidir [31]. ACh, uyarıcı nörotransmitterdir ve AH'li hastalarda bu sinyal bozulmuştur. Alzheimer hastalarında ACh eksikliği, bilişsel işlevlerin ilerleyici ve önemli kaybına yol açar [32].

2.2.4. Metal hipotezi (*Metal hypothesis*)

Geçiş metali iyonlarının homeostazisi AH'nin patogenezi ile ilişkilidir [33]. Çinko (Zn); nöronal sinyalleşme, nörotransmisyon, hafıza işlevi ve davranış için çok önemli bir rol oynar [34]. Hücre dışı sıvıdaki fazla Zn, nörotoksitasyonu artırarak protein toplanmasını etkilediği için AH gibi nörolojik bozukluklarla ilişkilendirilir [35]. Zn ile muamele edilmiş hücrelerin asetilkolin estera (AChE) aktivitesi önemli ölçüde artar [32]. Manganez (Mn); sinir, beyin gelişimi ve bilişsel işlev dahil olmak üzere çok sayıda hayati süreç için gerekli olan bir metaldir [36]. Mn, AH dahil olmak üzere birçok nörodejeneratif hastalık için bir risk faktörüdür. AH'de Mn homeostazı bozulur ve Aβ birikimini tetikler [37]. Mn; oksidatif stres, serbest radikal üretimi ve apoptoz sonucu nörodejenerasyona sebep olur [38]. Endojen metal iyonlarından biri olan demir (Fe), beyinde birçok önemli fizyolojik aktivitede yer alır. Fe dengesi bozukluğu, AH'de nöronal ölümün ana nedenlerinden biridir [39]. Anormal Fe metabolizması, oksidatif stres reaksiyonlarını tetikler, hücre lipitleri, protein ve DNA yapısına ve işlevine zarar vererek hücre ölümüne yol açar [40]. Bununla birlikte Fe, amiloid kümeleri içinde depolanabilir ve amiloid plak agregasyonu sürecini etkiler [41].

3. Parkinson Hastalığı (*Parkinson's Disease*)

Parkinson Hastalığı (PH), α-sinüklein (α-syn) proteini birikimi sonucu oluşan Lewy cisimcikleri (LC) ile karakterize edilen en sık görülen nörodejeneratif hastalıklardan biridir [42,43]. Sanayileşmiş ülkelerde, PH'nin tahmini prevalansı genel popülasyonda %0,3, 60 yaşından büyük kişilerde %1 ve 80 yaşından büyük kişilerde %3'tür; PH insidans oranlarının 100.000 kişi başına 8 ile 18 arasında olduğu tahmin edilmektedir [44]. Türkiye'de bazı şehirlerde yapılan çalışmalarda PH prevalans değerleri 111/100.000, 150/100.000, 202/100.000 olarak belirlenmiştir [45,46].

3.1. Parkinson Hastalığı Patolojisi (*Pathology of Parkinson's Disease*)

PH'nin patolojik özellikleri, substantia nigra (SN) pars compacta'da (SNpc) dopaminerjik nöronların kaybı ve sitoplazmik inklüzyonlarda yanlış katlanmış α-syn birikimi sonucu oluşan LC'dir [47]. Lewy patolojisi,

başlangıçta kolinerjik ve monoaminerjik beyin sapı nöronlarında ortaya çıkar, ancak hastalığın ilerlemesiyle birlikte limbik ve neokortikal beyin bölgelerine de yayılır. Hastalara ilk tanı konulduğunda, SNpc'deki dopaminerjik nöronların önemli bir kısmı zaten kaybolmuştur ve nörodejenerasyon diğer merkezi sinir sistemi bölgelerine yayılmıştır [48].

3.2. Parkinson Hastalığı Moleküler Mekanizmaları (*Molecular Mechanisms of the Parkinson's Disease*)

PH, hem genetik hem de genetik olmayan faktörlerin dahil olduğu çok faktörlü bir hastalıktır. α-syn birikimi; mitokondriyal disfonksiyon, oksidatif stres, nöroinflamasyon ve genetik mutasyonlar hastalığa sebep olan mekanizmalardır [49].

3.2.1. Mitokondriyal disfonksiyon ve oksidatif stres (*Mitochondrial dysfunction and oxidative stress*)

α-syn mutasyonu, 1-metil-4 fenil-1, 2, 3, 6-tetrahidrodropiridin (MPTP), rotenon, parakuat, dikuat gibi nörotoksinler, lösin bakımından zengin tekrar kinaz 2 (LRRK2), PTEN ile indüklenen kinaz 1 (PINK-1) ve DJ1 mutasyonları kompleks-I inhibisyonunu indükleyebilir [50]. Kompleks I inhibisyonunu sonucunda, ROT üretilir ve apoptoz aktive edilir [51]. Bu, Bax'ın mitokondriye translokasyonuna ve sitozole sitokrom c salınımına yol açar (52-55). Mitokondriyal PINK-1, Parkin ile etkileşime girerek sitokrom c salınımını önleyebilir. PINK-1, HtrA Serin Peptidaz 2 (HTRA2) veya TNF Reseptörü ile ilişkili Protein 1 (TRAP1) fosforilasyonunu sağlayarak hücre ölümünü hafifletebilir [56]. ROT kaynaklı DNA hasarı, poli ADP riboz polimeraz 1 (PARP-1) aktivasyonuna neden olarak NAD⁺ ve ATP tükenmesinin ana ürünü olan PAR polimerlerinin yüksek seviyelerde üretilmesine yol açar. PARP-1 aktivasyonu, DNA'nın parçalanmasına ve programlanmış hücre ölümüne yol açan bir ölüm sinyali görevi görür [57]. Parkin ve Ubikuitin C-terminal Hidrolaz L1 (UCHL-1) genlerinde meydana gelen mutasyonlar, ubikitin-proteozom sisteminde fonksiyon kaybına yol açarak α-syn agregasyonuna neden olur [52]. PINK1 ve Parkin genlerindeki mutasyonlar, mitofajinin bozulmasına neden olabilir, bu da hasarlı mitokondrinin birikmesine sebep olarak hücrenin işlev bozukluğuna ve hücre ölümüne yol açar. Enerji üretmemesi, mitokondriyal fonksiyonun ve kalsiyum homeostazının bozulması nöronların ölümüne neden olur [50,58,59].

3.2.2. Nöroinflamasyon (*Neuroinflammation*)

Mikroglial ve astroglial hücreler; α-syn, kompleman sistem ve T hücrelerinden salınan sitokinler dahil olmak üzere çeşitli proinflamatuvar tetikleyicilerin etkisi altında aktive olur. Aktive edilmiş mikroglial ve astroglial hücreler ayrıca Nitrik Oksit (NO), Sitokrom c Oksidaz-2 (COX-2), İnterferon-γ (IFN-γ), Tümör Nekroz Faktörü-α (TNF-α), İnterlökin 1β (IL1β) ve İnterlökin-6 (IL-6) dahil olmak üzere çeşitli nöroinflamatuvar mediatörleri,

Makrofaj Katyonik Peptid 1 α (MCP-1 α), Majör İntrinsik Protein- α (MIP- α), C-X-C Motifi Kemokin Ligandı-8 (CXCL-8) ve Mikobakteri Avium Kompleksi (MAC) dahil olmak üzere nöronal hayatta kalma üzerinde zararlı etkiye sahip çeşitli kemokinler salgılar. Bu süreç nöroinflamasyon ve nöronal kayıp ile sonuçlanır [60-62].

3.2.3. Genetik faktörler (Genetic factors)

Belirli genlerdeki tanımlanabilir mutasyonlar, vakaların yaklaşık %5-10'unu oluşturmaktadır [63]. *SNCA*, *PRKN* (*PARK2*), *UCHL1* (*PARK5*), *PINK1* (*PARK6*), *DJ-1* (*PARK7*), *LRRK2* (*PARK8*), *ATP13A2* (*PARK9*), *PARK10*, *GIGYF2* (*PARK11*), *PARK12*, *HTRA2* (*PARK13*), *PLA2G6* (*PARK14*), *FBXO7* (*PARK15*), *PARK16*, *VPS35* (*PARK17*), *EIF4G1* (*PARK18*), *DNAJC6* (*PARK19*), *SYNJ1* (*PARK20*), *TMEM230* (*PARK21*), *CHCHD2* (*PARK22*), *VPS13C* (*PARK 23*), *MAPT*, *DNAJC13*, *RIC3* genlerinde gerçekleşen olası mutasyonlar PH ile ilişkilendirilmiştir [64].

4. Bor İçeren Bileşiklerin Antiinflamatuvar ve Antioksidan Özellikleri (Antioxidant Antiinflammatory Properties of Boron Containing Products)

Yapılan çalışmalarda bor içeren bileşiklerin antiinflamatuvar ve antioksidan bir etki gösterdiği bildirilmiştir (Tablo 1). Bu doğrultuda, Turkez ve ark., yaptıkları bir çalışmada alüminyum klorür

($AlCl_3$) ile indüklenen nörotoksisite modelinde bor içeren bileşiklerin (Borik asit, koleminat, üleksit ve boraks) Al'in zararlı etkisini ortadan kaldırarak farklı düzeylerde faydalı etkiler sergilediğini göstermişlerdir. Bor bileşikleri malondialdehit (MDA) ve Total Oksidan Seviyesi (TOS) seviyelerini azaltırken, Katalaz (CAT), Süperoksit Dismutaz (SOD) ve Glutasyon Peroksidaz (GSH-Px) aktivitelerini arttırmıştır. Yapılan çalışmada özellikle BA, üleksit ve boraks bileşiklerinin nörodejeneratif ve hematolojik bozuklukları önlemek için uygulanabileceğini bildirmişlerdir [65]. Yapılan bir çalışmada 200 mM etanol ile nörotoksisite oluşturulan sıçan sinaptozomlarında, 25 mM borik asit (BA) uygulamasının MDA düzeylerini azalttığı, CAT aktivitesi ve NO düzeylerini artırma yoluyla antioksidan özellik göstererek etanol kaynaklı nörotoksisiteye karşı nöroprotektif etkili olabileceğini bildirmişlerdir [66]. Travmatik beyin hasarı oluşturulan Wistar albino sıçanlarda 100 mg/kg BA uygulamasının MDA düzeylerini, ödem ve nekrotik nöron sayısını azalttığını bildirmişlerdir [67]. Wistar albino sıçanlarda 8 g/kg etanol ile oluşturulan oksidatif stres kaynaklı toksisite modelinde 50 ve 100 mg/kg BA uygulamasının beyin dokusunda MDA ve TOS düzeylerini azalttığı, Total Antioksidan Seviyesi (TAS) düzeylerini arttırdığı bildirilmiştir [68]. 500 ve 1000 mg/kg bakır kaynaklı toksisiteye maruz kalan gökkuşacağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)'nin beyin dokusunda 1,25, 2,5, ve 5 mg/kg diyet boraksının nöroprotektif etkilerinin değerlendirildiği bir çalışmada, boraksa maruz bırakılan balık beyinlerindeki SOD,

Tablo 1. Bazı bor içeren bileşiklerin antiinflamatuvar ve antioksidan etkileri (Anti-inflammatory and antioxidant effects of some boron-containing compounds).

Bor içeren bileşik	Model	Parametre	Sonuç	Referans		
BA, koleminat, üleksit ve boraks	AlCl ₃ uygulanan sıçan modeli	CAT, SOD, GSH-Px	Artmıştır	[65]		
		MDA, TOS	Azalmıştır			
Boraks	Bakır uygulanan Gökkuşacağı alabalık modeli	SOD, CAT, GPX	Artmıştır	[69]		
		MDA, TOS	Azalmıştır	[66, 68]		
			CAT, NO, TAS		Artmıştır	
BA	Travmatik beyin hasarı uygulanan Wistar albino sıçan modeli	MDA, ödem ve nekrotik nöron sayısı	Azalmıştır	[67]		
		Malathion uygulanan Wistar albino sıçan modeli	GSH, SOD ve CAT	Artmıştır	[70]	
			Bisfenol-A uygulanan Wistar albino sıçan modeli	GSH, SOD ve CAT	Artmıştır	[71]
				Arsenik uygulanan Wistar albino sıçan modeli	Glukoz, LDL, kolesterol, trigliserid, kreatinin, TOS, IFN- γ , TNF- α , IL1 β ve NF κ B	Azalmıştır
Bor içeren besin takviyesi	Yüksek yağlı diyet uygulanan Wistar albino sıçan modeli	Nrf2/HO-1 yolağının aktivasyonu Oksidatif hasar	Azalmıştır	[73, 74]		

CAT seviyelerinin ve GSH-Px genlerinin ekspresyon düzeylerinin, yalnızca bakır uygulanan gruba göre önemli ölçüde daha yüksek olduğunu ve boraks ilavesinin alabalıklarda bakırın neden olduğu nörotoksositeye karşı önemli koruma sağladığını bildirmişlerdir [69]. Wistar albino sıçanlarda 100 mg/kg malathion ile oluşturulan oksidatif stres kaynaklı toksisite modelinde, serum örnekleri ve beyin dokusunda azalmış GSH, SOD ve CAT aktivitelerinin özellikle 20 mg/kg BA uygulamasıyla normalize olduğu belirtilmiştir [70]. Wistar albino sıçanlarda 25 mg/kg bisfenol-A ile oluşturulan toksisite modelinde, beyin doku örneklerinde azalmış CAT ve SOD aktivitesi ile glutatyon (GSH) seviyeleri, 5, 10, 20 mg/kg BA uygulamasıyla normalize olduğu belirtilmiştir [71]. Wistar albino sıçanlarda 100 mg/L içme suyunda arsenik ile oluşturulan toksisite modelinde, plazma örneklerinde artan glukoz, düşük yoğunluklu kolesterol (LDL), total kolesterol, trigliserid, kreatinin ve TOS seviyeleriyle, azalan TAS seviyesinin 5, 10, 20 mg/kg BA uygulamasıyla normalize olduğu. Bununla beraber beyin IFN- γ , TNF- α , IL1 β ve NF κ B mRNA seviyelerinin BA uygulamasıyla azaldığı bildirilmiştir [72]. Yüksek yağlı diyetle beslenen sıçanlarda, krom pikolinat, fosfatidilserin, dokosaheksaenoik asit ve bor içeren yeni bir besin takviyesinin, Nrf2/heme oksijenaz 1 (Nrf2/HO-1) antioksidan yolağını aktive ederek beyni oksidatif strese karşı koruduğunu [73], bununla birlikte krom pikolinat, dokosaheksaenoik asit ve bor içeren besin takviyesinin, yüksek yağlı diyetin neden olduğu oksidatif hasarı geri çevirdiğini bildirmişlerdir [74]. Besin takviyesi olarak borun, yüksek yağlı diyet kaynaklı oksidatif strese karşı spesifik nöroprotektif etkileri olduğu rapor edilmiştir [73,74].

4.1. Alzheimer Hastalığında Bor İçeren Bileşiklerin Etkisi (Effect of Boron Containing Compounds in Alzheimer's Disease)

Yapılan çeşitli çalışmalarda bor içeren bileşiklerin AH'nda koruyucu etkiler gösterdiği bildirilmiştir (Tablo 2). Bu doğrultuda, Hacıoğlu ve ark., 10 μ M A β ₁₋₄₂ uygulanan sinaptozomlarda, artan MDA, DNA fragmantasyon, NO seviyelerinin 25 mM BA uygulaması ile normalize edildiğini bildirmiştir. BA'nın, sıçan beyin sinaptozomları üzerinde A β ₁₋₄₂ maruziyetine karşı koruyucu etkilere sahip olduğu ve kolinerjik sistemdeki oksidatif stresi önleme yeteneklerine sahip

olabileceği rapor edilmiştir [75]. 3 mg/kg streptozotosin (STZ) ile indüklenen AH modelinde sadece 200 mg/kg BA uygulanan gruba göre Paraoksonaz 1 (PON-1), TOS ve Oksidatif Stres İndeksi (OSI) düzeylerinin daha yüksek, TAS'ın ise daha düşük olduğu ve AH grubunda yükselen PON-1 ve OSI düzeylerinin 200 mg/kg BA uygulamasıyla normalize edildiği rapor edilmiştir [76]. Wistar albino sıçanlarda oluşturulan AH modelinde artan beyin dokusu protein karbonilleri ve serum ileri oksidasyon protein ürünlerinin 100 mg/kg BA uygulamasıyla azaldığı bildirilmiştir [77]. 10 μ M 2-aminoetoksifenil borat (2-APB), hipokampal dilimlerde uzun süreli potansiyasyon (LTP)'nin 500 nM oligomerik A β ₁₋₄₂ tarafından baskılanmasını etkili bir şekilde tersine çevirdiği, hipokampal dilimlerdeki glutamat reseptörü alt birimi GluA1'in fosforilasyonunu düzenleyerek sinaptik fonksiyonu koruduğu ve mitokondriyal apoptotik proteinler olan Bax, kaspaz-3 ve GSK-3 β ekspresyonlarını azalttığı bildirilmiştir [78]. Yapılan bir çalışmada, AH'na karşı hedefe yönelik ligandlar olarak yeni bir dizi bor içeren bileşik tasarlanmış ve bu bileşiklerin A β agregasyonunu inhibe ettiği ve potansiyel antioksidanlar olarak görev yapma konusunda önemli bir yeteneğe sahip olduğu gösterilmiş, özellikle 2-(3,4-dihidroksifenil)-3H-nafto[1,2-e][1,2]oksaborinin-3,9-diol bileşiğinin AH tedavisi için potansiyel bir öncü olduğu bildirilmiştir [4].

4.2. Parkinson Hastalığında Bor İçeren Bileşiklerin Etkisi (Effect of Boron Containing Compounds in Parkinson's Disease)

Yapılan çeşitli çalışmalarda bor içeren bileşiklerin PH'nda koruyucu etkiler gösterdiği bildirilmiştir (Tablo 3). Bu doğrultuda, yapılan bir çalışmada deneysel PH modelinde hekzagonal bor nitür nanopartiküllerinin (hBN'ler), 1 metil-4-fenilpiridinyum (MPP⁺) toksisitesine karşı etkisi araştırılmış ve 3,12 mg/L hBN uygulamasının PH modelinde 1 mM MPP⁺ uygulamasına karşı hücre canlılığını artırdığını göstermişlerdir. TAS ve TOS analizlerinde, hBN uygulamaları sonrasında antioksidan kapasitenin arttığını, oksidan düzeylerinin ise azaldığını ve hBN'lerin MPP⁺ toksisitesine karşı büyük bir potansiyele sahip olduğu ve yeni nöroprotektif ajan olarak PH tedavisinde kullanılabileceği gösterilmiştir [1]. Abad-García ve ark., bor içeren bir Levodopa türevi olan Dopaboroksazolidon (DPBX) bileşiğinin, dopamin reseptörü olan D2DR

Tablo 2. Bazı bor içeren bileşiklerin AH'daki etkileri (Effects of some boron-containing compounds on AD).

Bor içeren bileşik	Model	Parametre	Sonuç	Referans
BA	A β ₁₋₄₂ uygulanan sinaptozom	MDA, NO	Azalmıştır	[75]
	STZ uygulanan Wistar albino sıçan	PON-1, OSI, AOPP, PC	Azalmıştır	[76, 77]
2-APB	A β ₁₋₄₂ uygulanan hipokampal nöron	Bax, kaspaz-3, GSK-3 β	Azalmıştır	[78]
		LTP	Artmıştır	
2-(3,4-dihidroksifenil)-3H-nafto[1,2-e][1,2]oksaborinin-3,9-diol	A β agregasyonu	A β agregasyonunun inhibisyonu	Artmıştır	[4]

Tablo 3. Bazı bor içeren bileşiklerin PH'daki etkileri (Effects of some boron-containing compounds on PD).

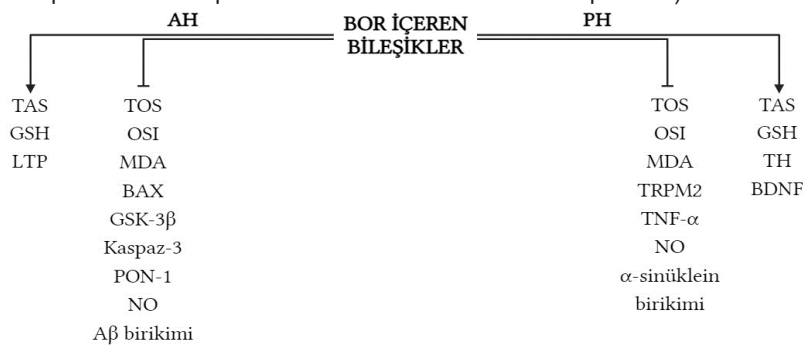
Bor içeren bileşik	Model	Parametre	Sonuç	Referans
hBN	MPP ⁺ uygulanan <i>in vitro</i> deneysel PH modeli	Hücre canlılığı, TAS	Artmıştır	[1]
		TOS	Azalmıştır	
DPBX	MPTP uygulanan fare modeli	Nöron kaybı, MPTP'nin neden olduğu semptomlar	Azalmıştır	[79]
BA	Rotenon uygulanan Wistar albino sıçan modeli	TH aktivitesi, TAS, GSH	Artmıştır	[7, 80]
		MDA, Nöronal dejenerasyon	Azalmıştır	
Boronik Asit	Rotenon uygulanan zebra balığı modeli	Lokomotor aktivitelerini iyileştirme	Artmıştır	[81]
		Nörotoksititeyi önleme	Azalmıştır	
2APB	MPTP uygulanan Wistar albino sıçan modeli	Lokomotor ve bilişsel aktivitede iyileşme, TH	Artmıştır	[82]
		TRPM2, oksidatif stres	Azalmıştır	
Bor nitür nanoyapı	Moleküler mekanik yöntemler ile	α -syn agregasyonu	Azalmıştır	[83]

üzerindeki afinitesinin Levadopa'ya göre daha yüksek olduğunu ve PH oluşturulan farelerde motor performans değerlendirmesinde 91,33 mg/kg DPBX uygulamasının 18 mg/kg MPTP'nin neden olduğu semptomların azaltılmasında 50 mg/kg Levadopa'ya benzer etki gösterdiğini bildirmişlerdir. Ek olarak DPBX'in, substantia nigradaki nöron kaybını azalttığı ifade edilmiştir [79]. Sıçanlarda 20 mg/kg BA uygulamasının tirozin hidroksilaz (TH) aktivitesini arttırdığı ve PH patogenezinde antioksidan aktivite ile dopaminerjik sistemi koruyabileceği bildirilmiştir. Ek olarak histopatolojik ve immünohistokimyasal inceleme sonucunda nöronal dejenerasyonda azalma olduğu belirtilmiştir [7]. Yavuz ve ark., Wistar albino sıçanlarda yaptıkları bir çalışmada, PH oluşturulan hayvanlara kıyasla 50 mg/kg BA uygulamasının beyin dokularında TAS, GSH seviyelerini arttırdığını ve MDA seviyelerini azalttığını bildirmişlerdir [80]. Bununla beraber Üstündağ ve ark., 10 μ g/L Rotenon'a maruz kalan zebra balıklarına 100 ve 200 μ M 3-piridinil boronik asit uygulamasının, lokomotor aktivitelerini iyileştirdiğini ve oksidan antioksidan dengesini, Beyin-Türevli Nörotrofik Faktör (BDNF), DJ-1, TNF- α ve Nükleer Faktör Eritroid 2 ile İlişkili Faktör 2 (Nrf2) ifadelerini normalize ederek nörotoksititeyi önlediğini bildirmişlerdir [81]. Sıçanlarda MPTP ile oluşturulan PH modelinde, 3 ve 10 mg/

kg 2APB'in intraperitoneal uygulanmasının, MPTP ile indüklenen sıçanlara kıyasla lokomotor ve bilişsel aktivitede iyileşme sağladığı gösterilmiştir. Ayrıca striatum ile orta beyindeki TH seviyelerinin arttığı ve Geçici Reseptör Potansiyeli Katyon Kanalı Alt Ailesi M üyesi 2 (TRPM2) ekspresyonunun azaldığı bildirilmiştir. Bununla beraber oksidatif stres seviyelerinde bir azalma sağlayarak PH gibi nörolojik hastalıkların tedavisi için terapötik faydalar sağlayabileceğinden bahsedilmiştir [82]. Bor nitür nanoyapılarının moleküler mekanik yöntemlerle α -syn agregasyonunu azalttığı ve PH tedavisinde bor nitür nanoyapılarının kullanılabilirliği rapor edilmiştir [83]. Bor içeren bileşikler, dopaminerjik nöronlarda oksidatif stres ve nörotoksititeyi baskılayarak, nöron kaybını önleyebilir ve PH oluşumunu engelleyebilir [84].

5. Sonuçlar (Conclusions)

Sonuç olarak yapılan çalışmalar ışığında, bor içeren bileşikler çeşitli mekanizmalar ile nöron koruyucu etkiler gösterebilir (Şekil 1). Bor içeren bileşikler, doza bağlı olarak biyokimyasal süreçlerde rol alabilir ve AH, PH, oksidatif stres ve nöroinflamasyon süreçlerini etkileyebilir. Bor içeren bileşikler, AH'de hastalığa sebep olan A β birikimini engelleyerek, TAS, GSH

Şekil 1. Bor içeren bileşiklerin AH ve PH sürecinde koruyucu etki gösterdiği olası mekanizmalar. (Possible mechanisms by which boron-containing compounds have a protective effect on the AD and PD process).

gibi antioksidan düzeylerini arttırarak veya TOS, MDA, OSI gibi oksidatif stres belirteçlerini azaltarak koruyucu etkiler gösterebilir. Bununla beraber apoptoz belirteci olan Bax ve kaspaz-3 seviyelerini azaltarak da koruyucu etki gösterebilir. Bu durum, bor içeren bileşiklerin oksidatif stres belirteçlerini azaltmasına bağlı olabilir. Azalan ROS düzeylerine bağlı olarak Bax düzeyleri korunarak aktif kaspaz-3 üretimi de engellenebilir. Bor içeren bileşikler, AH'nin bir diğer belirteci olan tau proteini hiperfosforilasyonuna neden olan GSK-3 β üretimini de inhibe ederek koruyucu etkiler gösterebilir. Bor içeren bileşikler, PH'de hastalığa sebep olan α -syn birikimini engelleyerek, TAS ve GSH seviyelerini arttırarak koruyucu etkiler gösterebilir. Bununla beraber bor içeren bileşikler TH aktivitesini arttırarak L-DOPA üretimini destekleyebilir ve lokomotor aktivitede iyileşme sağlayabilir. Sonuç olarak bor içeren bileşikler nörodejeneratif hastalıklara karşı nörokoruyucu potansiyeli nedeniyle tedavi için güçlü bir farmasötik ajan olabilir. Ayrıca yapılacak daha ileri çalışmalarda potansiyel terapötik ajan etkisinin araştırılması gerektiği tespit edilmiştir.

Yazar Katkısı Beyanı

Bariş Bitmez; Araştırmanın tasarlanması, veri toplanması, analiz ve manuscriptin yazımı,

Beste Balbal; Taslağın düzenlenmesi ve yazılmasıyla ilgili yorumlar

ile katkıda bulunmuşlardır.

Kaynaklar (References)

- [1] Küçükdoğru, R., Türkez, H., Arslan, M. E., Tozlu, Ö. Ö., Sönmez, E., Mardinoğlu, A., ... & Di Stefano, A. (2020). Neuroprotective effects of boron nitride nanoparticles in the experimental Parkinson's disease model against MPP+ induced apoptosis. *Metabolic Brain Disease*, 35, 947-957. <https://doi.org/10.1007/s11011-020-00559-6>.
- [2] Acaroz, U., Ince, S., Arslan-Acaroz, D., Gurler, Z., Kucukkurt, I., Demirel, H. H., ... & Zhu, K. (2018). The ameliorative effects of boron against acrylamide-induced oxidative stress, inflammatory response, and metabolic changes in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 118, 745-752. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.06.029>.
- [3] Turkez, H., Yıldırım, S., Sahin, E., Arslan, M. E., Emsen, B., Tozlu, O. O., ... & Mardinoglu, A. (2022). Boron compounds exhibit protective effects against aluminum-induced neurotoxicity and genotoxicity: In vitro and in vivo study. *Toxics*, 10(8), 428. <https://doi.org/10.3390/toxics10080428>.
- [4] Lu, C. J., Hu, J., Wang, Z., Xie, S., Pan, T., Huang, L., & Li, X. (2018). Discovery of boron-containing compounds as A β aggregation inhibitors and antioxidants for the treatment of Alzheimer's disease. *MedChemComm*, 9(11), 1862-1870. <https://doi.org/10.1039/C8MD00315G>.
- [5] Nielsen, F. H. (2014). Update on human health effects of boron. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28(4), 383-387. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.06.023>.
- [6] Khaliq, H., Juming, Z., & Ke-Mei, P. (2018). The physiological role of boron on health. *Biological Trace Element Research*, 186, 31-51. <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1284-3>.
- [7] Ozdemir, H. S., Yunusoglu, O., Sagmanligil, V., Yasar, S., Colcimen, N., Goceroglu, R., & Catalkaya, E. (2022). Investigation of the pharmacological, behavioral, and biochemical effects of boron in parkinson-indicated rats. *Cellular and Molecular Biology*, 68(8), 13-21. <https://doi.org/10.14715/cmb/2022.68.8.3>.
- [8] Ma, C., Hong, F., & Yang, S. (2022). Amyloidosis in Alzheimer's disease: Pathogeny, etiology, and related therapeutic directions. *Molecules*, 27(4), 1210. <https://doi.org/10.3390/molecules27041210>.
- [9] Tahami Monfared, A. A., Byrnes, M. J., White, L. A., & Zhang, Q. (2022). Alzheimer's disease: Epidemiology and clinical progression. *Neurology and Therapy*, 11(2), 553-569. <https://doi.org/10.1007/s40120-022-00338-8>.
- [10] Hampel, H., Hardy, J., Blennow, K., Chen, C., Perry, G., Kim, S. H., ... & Vergallo, A. (2021). The amyloid- β pathway in Alzheimer's disease. *Molecular Psychiatry*, 26(10), 5481-5503. <https://doi.org/10.1038/s41380-021-01249-0>.
- [11] Calabrò, M., Rinaldi, C., Santoro, G., & Crisafulli, C. (2021). The biological pathways of Alzheimer disease: A review. *AIMS Neuroscience*, 8(1), 86-132. <https://doi.org/10.3934/Neuroscience.2021005>.
- [12] Akkuş, R. Y., Bitmez, B., Gültekin, S. K., Albayrak, İ. G., Özen F., Devenci, Y., ... & Arslan, B. A. (2022). Neuroprotective effect of Hypericum perforatum extract against aluminum-maltolate induced toxicity in SH-SY5Y cells. *International Journal of Science Letters*, 4(2), 277-291. <https://doi.org/10.38058/ijsl.1121636>.
- [13] Peng, L., Bestard-Lorigados, I., & Song, W. (2022). The synapse as a treatment avenue for Alzheimer's Disease. *Molecular Psychiatry*, 27(7), 2940-2949. <https://doi.org/10.1038/s41380-022-01565-z>.
- [14] Šimić, G., Španić, E., Horvat, L. L., & Hof, P. R. (2019). Blood-brain barrier and innate immunity in the pathogenesis of Alzheimer's disease. *Progress in Molecular Biology and Translational Science*, 168, 99-145. <https://doi.org/10.1016/bs.pmbts.2019.06.003>.
- [15] Yuksel, M., & Tacal, O. (2019). Trafficking and proteolytic processing of amyloid precursor protein and secretases in Alzheimer's disease development: An up-to-date review. *European Journal of Pharmacology*, 856, 172415. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172415>.
- [16] Chen, G. F., Xu, T. H., Yan, Y., Zhou, Y. R., Jiang, Y., Melcher, K., & Xu, H. E. (2017). Amyloid beta: Structure, biology and structure-based therapeutic development. *Acta Pharmacologica Sinica*, 38(9), 1205-1235. <https://doi.org/10.1038/aps.2017.28>.
- [17] Liu, X., Liu, Y., & Ji, S. (2021). Secretases related to amyloid precursor protein processing. *Membranes*, 11(12), 983. <https://doi.org/10.3390/membranes11120983>.
- [18] Idda, M. L., Munk, R., Abdelmohsen, K., & Gorospe,

- M. (2018). Noncoding RNAs in Alzheimer's disease. *WIREs RNA*, 9(2), e1463. <https://doi.org/10.1002/wrna.1463>.
- [19]. Siddappaji, K. K., & Gopal, S. (2021). Molecular mechanisms in Alzheimer's disease and the impact of physical exercise with advancements in therapeutic approaches. *AIMS Neuroscience*, 8(3), 357-389. <https://doi.org/10.3934/Neuroscience.2021020>.
- [20]. Bahk, Y. Y., Mohamed, B., & Kim, Y. J. (2013). Biomedical application of phosphoproteomics in neurodegenerative diseases. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(3), 279-288. <https://doi.org/10.4014/jmb.1301.01027>.
- [21]. Wu, Y., & Eisel, U. L. M. (2023). Microglia-Astrocyte Communication in Alzheimer's Disease. *Journal of Alzheimer's Disease*, 95(3), 785-803. <https://doi.org/10.3233/JAD-230199>.
- [22]. Sharma, K., Pradhan, S., Duffy, L. K., Yeasmin, S., Bhattarai, N., & Schulte, M. K. (2021). Role of receptors in relation to plaques and tangles in Alzheimer's disease pathology. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(23), 12987. <https://doi.org/10.3390/ijms222312987>.
- [23]. Kumari, S., Dhapola, R., & Reddy, D. H. (2023). Apoptosis in Alzheimer's disease: Insight into the signaling pathways and therapeutic avenues. *Apoptosis*, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s10495-023-01848-y>.
- [24]. Brunello, C. A., Merezko, M., Uronen, R. L., & Huttunen, H. J. (2020). Mechanisms of secretion and spreading of pathological tau protein. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 77, 1721-1744. <https://doi.org/10.1007/s00018-019-03349-1>.
- [25]. Narayanan, S. E., Rehuman, N. A., Harilal, S., Vincent, A., Rajamma, R. G., Behl, T., ... & Mathew, B. (2020). Molecular mechanism of zinc neurotoxicity in Alzheimer's disease. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 43542-43552. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10477-w>.
- [26]. Rawat, P., Sehar, U., Bisht, J., Selman, A., Culberson, J., & Reddy, P. H. (2022). Phosphorylated tau in Alzheimer's disease and other tauopathies. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(21), 12841. <https://doi.org/10.3390/ijms232112841>.
- [27]. Muralidar, S., Ambi, S. V., Sekaran, S., Thirumalai, D., & Palaniappan, B. (2020). Role of tau protein in Alzheimer's disease: The prime pathological player. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 1599-1617. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.327>.
- [28]. Al Mamun, A., Uddin, M. S., Mathew, B., & Ashraf, G. M. (2020). Toxic tau: Structural origins of tau aggregation in Alzheimer's disease. *Neural Regeneration Research*, 15(8), 1417. <https://doi.org/10.4103/1673-5374.274329>.
- [29]. Mineur, Y. S., & Picciotto, M. R. (2021). The role of acetylcholine in negative encoding bias: Too much of a good thing?. *European Journal of Neuroscience*, 53(1), 114-125. <https://doi.org/10.1111/ejn.14641>.
- [30]. Pepeu, G., & Giovannini, M. G. (2017). The fate of the brain cholinergic neurons in neurodegenerative diseases. *Brain Research*, 1670, 173-184. <https://doi.org/10.1016/j.brainres.2017.06.023>.
- [31]. Majdi, A., Sadigh-Eteghad, S., Rahigh Aghsan, S., Farajdokht, F., Vatandoust, S. M., Namvaran, A., & Mahmoudi, J. (2020). Amyloid- β , tau, and the cholinergic system in Alzheimer's disease: Seeking direction in a tangle of clues. *Reviews in the Neurosciences*, 31(4), 391-413. <https://doi.org/10.1515/revneuro-2019-0089>.
- [32]. Chen, Z. R., Huang, J. B., Yang, S. L., & Hong, F. F. (2022). Role of cholinergic signaling in Alzheimer's disease. *Molecules*, 27(6), 1816. <https://doi.org/10.3390/molecules27061816>.
- [33]. Liu, Y., Nguyen, M., Robert, A., & Meunier, B. (2019). Metal ions in Alzheimer's disease: A key role or not?. *Accounts of Chemical Research*, 52(7), 2026-2035. <https://doi.org/10.1002/brb3.252>.
- [34]. Li, Z., Liu, Y., Wei, R., Yong, V. W., & Xue, M. (2022). The important role of zinc in neurological diseases. *Biomolecules*, 13(1), 28. <https://doi.org/10.3390/biom13010028>.
- [35]. Huat, T. J., Camats-Perna, J., Newcombe, E. A., Valmas, N., Kitazawa, M., & Medeiros, R. (2019). Metal toxicity links to Alzheimer's disease and neuroinflammation. *Journal of Molecular Biology*, 431(9), 1843-1868. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2019.01.018>.
- [36]. Balachandran, R. C., Mukhopadhyay, S., McBride, D., Veevers, J., Harrison, F. E., Aschner, M., ... & Bowman, A. B. (2020). Brain manganese and the balance between essential roles and neurotoxicity. *Journal of Biological Chemistry*, 295(19), 6312-6329. <https://doi.org/10.1074/jbc.REV119.009453>.
- [37]. Martins Jr, A. C., Gubert, P., Villas Boas, G. R., Meirelles Paes, M., Santamaría, A., Lee, E., ... & Aschner, M. (2020). Manganese-induced neurodegenerative diseases and possible therapeutic approaches. *Expert Review of Neurotherapeutics*, 20(11), 1109-1121. <https://doi.org/10.1080/14737175.2020.1807330>.
- [38]. Mezzaroba, L., Alfieri, D. F., Simão, A. N. C., & Reiche, E. M. V. (2019). The role of zinc, copper, manganese and iron in neurodegenerative diseases. *Neurotoxicology*, 74, 230-241. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2019.07.007>.
- [39]. Viktorinova, A., & Durfinova, M. (2021). Mini-Review: Is iron-mediated cell death (ferroptosis) an identical factor contributing to the pathogenesis of some neurodegenerative diseases?. *Neuroscience Letters*, 745, 135627. <https://doi.org/10.1016/j.neulet.2021.135627>.
- [40]. Kajarabille, N., & Latunde-Dada, G. O. (2019). Programmed cell-death by ferroptosis: Antioxidants as mitigators. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(19), 4968. <https://doi.org/10.3390/ijms20194968>.
- [41]. Gong, N. J., Dibb, R., Bulk, M., van der Weerd, L., & Liu, C. (2019). Imaging beta amyloid aggregation and iron accumulation in Alzheimer's disease using quantitative susceptibility mapping MRI. *Neuroimage*, 191, 176-185. <https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2019.02.019>.
- [42]. Eriksen, J. L., Wszolek, Z., & Petrucelli, L. (2005). Molecular pathogenesis of Parkinson disease. *Archives of Neurology*, 62(3), 353-357. <https://doi.org/10.1001/archneur.62.3.353>.

- [43]. Bitmez, B., Gultekin, S. K., Albayrak, I. G., Deveci, Y., Sicak, Y., Akalin, E., ... & Arslan, B. A. (2023). Effects of Hypericum perforatum extract on 6-hydroxydopamine neurotoxicity in differentiated SH-SY5Y cells. *Egyptian Pharmaceutical Journal*, 22(2), 188-191. https://doi.org/10.4103/epj.epj_180_22.
- [44]. Lee, A., & Gilbert, R. M. (2016). Epidemiology of Parkinson disease. *Neurologic Clinics*, 34(4), 955-965. <https://doi.org/10.1016/j.ncl.2016.06.012>.
- [45]. Durmus, H., Gokalp, M. A., & Hanagasi, H. A. (2015). Prevalence of Parkinson's disease in Baskale, Turkey: A population based study. *Neurological sciences*, 36(3), 411-413. <https://doi.org/10.1007/s10072-014-1988-x>.
- [46]. Olgun, H., Zayimoğlu, E., & Cankaya, S. (2018). Incidence of sarcopenia and dynapenia according to stage in patients with idiopathic Parkinson's disease. *Neurological Sciences*, 39(8), 1415-1421. <https://doi.org/10.1007/s10072-018-3439-6>.
- [47]. Siddique, Y. H. (2022). Drosophila: A Model to study the pathogenesis of Parkinson's disease. *CNS & Neurological Disorders-Drug Targets*, 21(3), 259-277. <https://doi.org/10.2174/1871527320666210809120621>.
- [48]. Poewe, W., Seppi, K., Tanner, C. M., Halliday, G. M., Brundin, P., Volkman, J., ... & Lang, A. E. (2017). Parkinson disease. *Nature Reviews Disease Primers*, 3(1), 1-21. <https://doi.org/10.1038/nrdp.2017.13>.
- [49]. Picca, A., Calvani, R., Coelho-Junior, H. J., Landi, F., Bernabei, R., & Marzetti, E. (2020). Mitochondrial dysfunction, oxidative stress, and neuroinflammation: Intertwined roads to neurodegeneration. *Antioxidants*, 9(8), 647. <https://doi.org/10.3390/antiox9080647>.
- [50]. Bose, A., & Beal, M. F. (2016). Mitochondrial dysfunction in Parkinson's disease. *Journal of Neurochemistry*, 139, 216-231. <https://doi.org/10.1111/jnc.13731>.
- [51]. Kim, T. Y., Leem, E., Lee, J. M., & Kim, S. R. (2020). Control of reactive oxygen species for the prevention of parkinson's disease: The possible application of flavonoids. *Antioxidants*, 9(7), 583. <https://doi.org/10.3390/antiox9070583>.
- [52]. Sheridan, C., Delivani, P., Cullen, S. P., & Martin, S. J. (2008). Bax- or Bak-induced mitochondrial fission can be uncoupled from cytochrome C release. *Molecular Cell*, 31, 570-585. <https://doi.org/10.1016/j.molcel.2008.08.002>.
- [53]. Villalpando-Rodriguez, G. E., & Gibson, S. B. (2021). Reactive oxygen species (ROS) regulates different types of cell death by acting as a rheostat. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2021, 9912436. <https://doi.org/10.1155/2021/9912436>.
- [54]. Erekat, N. S. (2022). Apoptosis and its therapeutic implications in neurodegenerative diseases. *Clinical Anatomy*, 35(1), 65-78. <https://doi.org/10.1002/ca.23792>.
- [55]. Dionísio, P. A., Amaral, J. D., & Rodrigues, C. M. P. (2021). Oxidative stress and regulated cell death in Parkinson's disease. *Ageing Research Reviews*, 67, 101263. <https://doi.org/10.1016/j.arr.2021.101263>.
- [56]. Kitagishi, Y., Nakano, N., Ogino, M., Ichimura, M., Minami, A., & Matsuda, S. (2017). PINK1 signaling in mitochondrial homeostasis and in aging. *International Journal of Molecular Medicine*, 39(1), 3-8. <https://doi.org/10.3892/ijmm.2016.2827>.
- [57]. Dawson, T. M., & Dawson, V. L. (2018). Excitotoxic programmed cell death involves caspase-independent mechanisms. *Acute Neuronal Injury* (pp. 3-17). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77495-4_1.
- [58]. Behl, T., Kumar, S., Althafar, Z. M., Sehgal, A., Singh, S., Sharma, N., ... & Bungau, S. (2022). Exploring the role of ubiquitin-proteasome system in Parkinson's disease. *Molecular Neurobiology*, 59(7), 4257-4273. <https://doi.org/10.1007/s12035-022-02851-1>.
- [59]. Moon, H. E., & Paek, S. H. (2015). Mitochondrial dysfunction in Parkinson's disease. *Experimental Neurobiology*, 24(2), 103. <https://doi.org/10.5607/en.2015.24.2.103>.
- [60]. More, S. V., Kumar, H., Kim, I. S., Song, S. Y., & Choi, D. K. (2013). Cellular and molecular mediators of neuroinflammation in the pathogenesis of Parkinson's disease. *Mediators of Inflammation*, 2013, 952375. <https://doi.org/10.1155/2013/952375>.
- [61]. Weiss, F., Labrador-Garrido, A., Dzamko, N., & Halliday, G. (2022). Immune responses in the Parkinson's disease brain. *Neurobiology of Disease*, 168, 105700. <https://doi.org/10.1016/j.nbd.2022.105700>.
- [62]. Isik, S., Yeman Kiyak, B., Akbayir, R., Seyhali, R., & Arpaci, T. (2023). Microglia mediated neuroinflammation in Parkinson's disease. *Cells*, 12(7), 1012. <https://doi.org/10.3390/cells12071012>.
- [63]. Simon, D. K., Tanner, C. M., & Brundin, P. (2020). Parkinson disease epidemiology, pathology, genetics, and pathophysiology. *Clinics in Geriatric Medicine*, 36(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cger.2019.08.002>.
- [64]. Deng, H., Wang, P., & Jankovic, J. (2018). The genetics of Parkinson disease. *Ageing Research Reviews*, 42, 72-85. <https://doi.org/10.1016/j.arr.2017.12.007>.
- [65]. Turkez, H., Yıldırım, S., Sahin, E., Arslan, M. E., Emsen, B., Tozlu, O. O., ... & Mardinoglu, A. (2022). Boron compounds exhibit protective effects against aluminum-induced neurotoxicity and genotoxicity: In vitro and in vivo study. *Toxics*, 10(8), 428. <https://doi.org/10.3390/toxics10080428>.
- [66]. Kar, F., Hacıoğlu, C., Özkoç, M., Üstünışık, N., Bütün, A., Sema, U., & Kanbak, G. (2018). The new perspective neuroprotective effect of boric acid against ethanol-induced oxidative damage on synaptosome. *Journal of Applied Biological Sciences*, 12(2), 28-33.
- [67]. Ataizi, Z. S., Ozkoc, M., Kanbak, G., Karimkhani, H., Donmez, D. B., Ustunisis, N., & Ozturk, B. (2021). Evaluation of the neuroprotective role of boric acid in preventing traumatic brain injury-mediated oxidative stress. *Turkish Neurosurgery*, 31(4), 25692-18. <https://doi.org/10.5137/1019-5149.JTN.25692-18.5>.
- [68]. İlhan, A. O., Can, B., Kar, F., Gündoğdu, A. Ç., Söğüt, İ., & Kanbak, G. (2023). An investigation into the protective effects of various doses of boric acid on liver, kidney, and brain tissue damage caused by high levels

- of acute alcohol consumption. *Biological Trace Element Research*, 201, 5346–5357. <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03699-9>.
- [69]. Alak, G., Ucar, A., Yeltekin, A. Ç., Çomaklı, S., Parlak, V., Taş, I. H., ... & Türkez, H. (2018). Neuroprotective effects of dietary borax in the brain tissue of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to copper-induced toxicity. *Fish Physiology and Biochemistry*, 44, 1409-1420. <https://doi.org/10.1007/s10695-018-0530-0>.
- [70]. Coban, F. K., Ince, S., Kucukkurt, I., Demirel, H. H., & Hazman, O. (2015). Boron attenuates malathion-induced oxidative stress and acetylcholinesterase inhibition in rats. *Drug and Chemical Toxicology*, 38(4), 391-399. <https://doi.org/10.3109/01480545.2014.974109>.
- [71]. Acaroz, U., Ince, S., Arslan-Acaroz, D., Gurler, Z., Demirel, H. H., Kucukkurt, I., ... & Zhu, K. (2019). Bisphenol-A induced oxidative stress, inflammatory gene expression, and metabolic and histopathological changes in male Wistar albino rats: Protective role of boron. *Toxicology Research*, 8(2), 262-269. <https://doi.org/10.1039/c8tx00312b>.
- [72]. Ince, S., Kucukkurt, I., Acaroz, U., Arslan-Acaroz, D., & Varol, N. (2019). Boron ameliorates arsenic-induced DNA damage, proinflammatory cytokine gene expressions, oxidant/antioxidant status, and biochemical parameters in rats. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 33(2), e22252. <https://doi.org/10.1002/jbt.22252>.
- [73]. Sahin, N., Akdemir, F., Orhan, C., Aslan, A., Agca, C. A., Gencoglu, H., ... & Sahin, K. (2012). A novel nutritional supplement containing chromium picolinate, phosphatidylserine, docosahexaenoic acid, and boron activates the antioxidant pathway Nrf2/HO-1 and protects the brain against oxidative stress in high-fat-fed rats. *Nutritional Neuroscience*, 15(5), 42-47. <https://doi.org/10.1179/1476830512Y.0000000018>.
- [74]. Orhan, C., Şahin, N., Tuzcu, Z., Komorowski, J. R., & Şahin, K. (2017). Combined oral supplementation of chromium picolinate, docosahexaenoic acid, and boron enhances neuroprotection in rats fed a high-fat diet. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 47(5), 1616-1625. <https://doi.org/10.3906/sag-1701-54>.
- [75]. Hacıoglu, C., Kar, F., Kar, E., Kara, Y., & Kanbak, G. (2021). Effects of curcumin and boric acid against neurodegenerative damage induced by amyloid beta (1-42). *Biological Trace Element Research*, 199, 3793-3800. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02511-2>.
- [76]. Özdemir, Ç., Arslan, M., Küçük, A., Yiğman, Z., & Dursun, A. D. (2023). Therapeutic efficacy of boric acid treatment on brain tissue and cognitive functions in rats with experimental Alzheimer's disease. *Drug Design, Development and Therapy*, 1453-1462. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S405963>.
- [77]. Yildirim, C., Yar Saglam, A. S., Guney, S., Turan, B., Ebegil, M., Coskun Cevher, S., & Balabanli, B. (2023). Investigation covering the effect of boron plus taurine application on protein carbonyl and advanced oxidation protein products levels in experimental Alzheimer model. *Biological Trace Element Research*, 201(4), 1905-1912. <https://doi.org/10.1007/s12011-022-03293-5>.
- [78]. Hu, W. Y., He, Z. Y., Yang, L. J., Zhang, M., Xing, D., & Xiao, Z. C. (2015). The Ca²⁺ channel inhibitor 2-APB reverses β -amyloid-induced LTP deficit in hippocampus by blocking Bax and caspase-3 hyperactivation. *British Journal of Pharmacology*, 172(9), 2273-2285. <https://doi.org/10.1111/bph.13048>.
- [79]. Abad-García, A., Ocampo-Néstor, A. L., Das, B. C., Farfán-García, E. D., Bello, M., Trujillo-Ferrara, J. G., & Soriano-Ursúa, M. A. (2022). Interactions of a boron-containing levodopa derivative on D₂ dopamine receptor and its effects in a Parkinson disease model. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s00775-021-01915-2>.
- [80]. Yavuz, E., Çevik, G., Çevreli, B., & Kaşıkçı, E. S. (2023). Effect of boric acid and quercetin combination on oxidative stress/cognitive function in parkinson model. *Journal of Boron*, 8(3), 85-91. <https://doi.org/10.30728/boron.1215949>.
- [81]. Üstündağ, F. D., Ünal, İ., Üstündağ, Ü. V., Cansız, D., Beler, M., Karagöz, A., ... & Emekli-Alturfan, E. (2022). 3-Pyridinylboronic acid ameliorates rotenone-induced oxidative stress through Nrf2 target genes in zebrafish embryos. *Neurochemical Research*, 47(6), 1553-1564. <https://doi.org/10.1007/s11064-022-03548-6>.
- [82]. Vaidya, B., Kaur, H., Thapak, P., Sharma, S. S., & Singh, J. N. (2022). Pharmacological modulation of TRPM2 channels via PARP pathway leads to neuroprotection in MPTP-induced Parkinson's disease in Sprague dawley rats. *Molecular Neurobiology*, 59(3), 1528-1542. <https://doi.org/10.1007/s12035-021-02711-4>.
- [83]. Smida, K., Albedah, M. A., Rashid, R. F., & Al-Qawasmi, A. R. (2023). Molecular dynamics method for targeting α -synuclein aggregation induced Parkinson's disease using boron nitride nanostructures. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 146, 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.enganabound.2022.10.016>.
- [84]. Barrón-González, M., Montes-Aparicio, A. V., Cuevas-Galindo, M. E., Orozco-Suárez, S., Barrientos, R., Alatorre, A., ... & Soriano-Ursúa, M. A. (2023). Boron-containing compounds on neurons: Actions and potential applications for treating neurodegenerative diseases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 238, 112027. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.112027>.

YAZAR KILAVUZU

GENEL BİLGİLER

- Makale başvurusu için Makale Metni Dosyası, Telif Hakkı Devir Dosyası ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere üç ayrı formun doldurulması ve sisteme yüklenmesi gerekmektedir.
- Başvurularda iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri bulunmalıdır.
- Makale metni içerisindeki makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz olarak doldurulmalıdır.
- Makale metni dosyası içerisinde bulunan makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz doldurulmalıdır.
- Derleme makalelerde başka yayınlara ait şekil ve tablolar kullanılacaksa, kaynak gösterilecek makalenin yayıncısından izin alınmalıdır. Yayıncıdan izin alındığı ve şekillerin uyarlanıp uyarlanmadığı veya doğrudan kullanılıp kullanılmadığı bilgisi şekil başlığında belirtilmelidir. İlgili izin yazısının journalofboron@tenmak.gov.tr adresine gönderilmesi gerekmektedir.
- Her makale, konusu ile ilgili en az iki hakeme gönderilerek şekil, içerik, özgün değer, uluslararası literatüre katkısı bakımından incelenir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra, son baskı formatına getirilir ve yazarlardan makalenin son halinin onayı alınır. Dergide basıldığı haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

MAKALE METNİ DOSYASI

- Makale metninin yazımında yazım kurallarına uyulması gerekmektedir.
- Makale metninde kapsayıcı ve bilimsel bir dil kullanılmalıdır.
- Makale metni referanslar dahil araştırma makaleleri için 14.000 kelimeyi tarama makaleleri için ise 22.000 kelimeyi geçmemelidir.
- Makalenin metni, Times New Roman 12 punto ile Makale Metni Dosyası'nın sayfa düzeni değiştirilmeden yazılmalıdır.
- Makale metninin Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlanması ve yazım hatalarının kontrol edilmesi ve düzeltilmesi gerekmektedir.
- Eğer makale Türkçe ise, Türkçe başlıklarla bire bir uyumlu olacak şekilde oluşturulmuş İngilizce başlıklar parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Makale içerisinde kullanılan kısaltma ve sembollerin anlamları ilk kullanıldıklarında açıklanmalıdır.

- Makale metni içerisindeki alt başlıklar numaralandırılmalıdır. Numaralandırma işlemleri ana bölümler için 1.'den başlamalı ve tüm ana başlıklar (Özet, Teşekkür ve Kaynaklar ve Ekler bölümleri hariç) için devam etmelidir. İkincil başlıklar ana bölüm numaralandırmasına uygun olarak 1.1., 1.2., 1.3., ... şeklinde devam etmelidir. Üçüncü başlıklar ikinci başlıklara uygun olarak 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... şeklinde devam etmelidir.

TELİF HAKKI DEVİR DOSYASI

- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası taranarak sisteme yüklenmelidir.
- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası'nı göndermeyen yazarların başvuruları değerlendirilmeye alınmaz.

BENZERLİK ORAN DOSYASI

- Makalenin referanslar bölümü hariç metni "iThenticate" veya "Turnitin" programları ile taranmalıdır.
- Benzerlik oranı raporunun PDF formatında sisteme yüklenmelidir.
- Benzerlik oranı %15'in üzerinde olmamalıdır.

GİZLİLİK POLİTİKASI

Journal of Boron gizliliğe saygı duymaktadır. Kişisel bilgiler, sadece derginin belirtilen amaçları doğrultusunda kullanılacak ve üçüncü kişilerle paylaşılmayacaktır.

YAZIM KURALLARI

MAKALE BAŞLIĞI

- Makale başlığı standart kısaltmalarla birlikte en çok 15 kelimeden oluşmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce başlıkla bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe makale başlığı da oluşturulmalıdır.

ÖZET

- Özet, 250 kelimeyi geçmemelidir.
- Standart olmayan kısaltmalar ilk kullanıldığında tam açıklamalarından sonra parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce özetle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe özet de oluşturulmalıdır.

ANAHTAR KELİMELER

- En fazla 5 anahtar kelime, alfabetik sıraya göre yazılmalıdır.
- Kısaltmalar anahtar kelime olarak kullanılmamalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce anahtar kelimelerle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe anahtar kelimelere de oluşturulmalıdır.

GİRİŞ

- İlgili literatürün özeti, çalışmanın amacı ve özgün değeri ve kurulmuş olan hipotezi içermelidir.
- Kaynaklar, toplu olarak ve aralıklı verilmemeli (örnek [1-5] veya [1, 2, 3, 5, 8]), her kaynağın çalışmaya katkısı irdelenmeli ve metin içerisinde belirtilmelidir.

MALZEMELER VE YÖNTEMLER

- Yürütülmüş olan çalışma deneysel bir çalışma ise deney prosedürü/metodu anlaşılır bir şekilde açıklanmalıdır.
- Teorik bir çalışma yürütülmüşse teorik metodu detaylı bir şekilde verilmelidir.
- Yapılan çalışmada kullanılan metot daha önce yayınlanmış bir metot ise diğer çalışmaya atıf yapılarak bu çalışmanın diğer çalışmadan farklı belirtilmelidir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Elde edilen sonuçlar açık ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Elde edilen tüm sonuçlar atıf yapılarak literatür ile karşılaştırılmalıdır.
- Tablolar numaralandırılmalıdır ve düzenlenebilir formatta olmalıdır. Eğer makale Türkçe ise, tablo üst yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.
- Makale içerisindeki şekiller numaralandırılmalıdır ve en az 300 dpi çözünürlükte olmalıdır. Şekillerin üzerindeki yazılar okunabilir büyüklükte ve yazı tipinde olmalıdır. Kabul edilen şekil formatları TIFF, JPG ve JPEG'dir. Eğer makale Türkçe ise, şekil alt yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.

SONUÇLAR

- Çalışmadan elde edilen ana sonuçlar ve çıkarımlar kısa ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Çalışmaya ait gelecek perspektifleri bu bölümde verilir.

TEŞEKKÜRLER

- Çalışmanın gerçekleşmesi için sağlanan maddi kaynaklar ve kullanılan altyapı bu bölümde belirtilir.
- Yazar Katkıları
- Her yazarın katkıları belirtilmelidir.
 - Katkı rolleri şu şekildedir: kavramsallaştırma, veri analizi, veri iyileştirme, finansman sağlama, metodoloji, proje yönetimi, kaynak sağlama, yazılım analizi, denetim, doğrulama, görselleştirme, orijinal taslak yazma, inceleme yazma ve düzenleme.

KAYNAKLAR

- Basılmış kaynakların DOI ve ISBN numarası belirtilmelidir.
- İnternet sitesi adresleri (URL) kaynak olarak verilmemelidir. Ancak metin içerisinde istatistiksel bir verinin geçtiği yerde veriden sonra belirtilebilir.
- Kaynaklar listesi metin içerisinde kullanılma sırasına uygun olarak numaralandırılmalıdır.
- Kaynaklar, "APA Publication Manual, Seventh Edition" kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Kaynaklar İngilizce olarak hazırlanmalıdır. Türkçe kaynakların İngilizce karşılıkları köşeli parantez içerisinde belirtilmelidir.
- APA formatı ve örneklere aşağıdaki bağlantıdan ulaşılabilir.
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

EKLER

- Makaledeki ekler EK A (Appendix A), EK B (Appendix B) ve EK C (Appendix C) vb. olarak adlandırılmalıdır.
- Ekler içerisindeki denklemler A1, A2, A3 vb. olarak adlandırılmalıdır, tablo ve şekiller Tablo A1, Tablo A2, Şekil A1, Şekil A2 vb. olarak adlandırılmalıdır.

AUTHOR'S GUIDE

GENERAL INFORMATION

- For article application, 3 individual files which are Manuscript File, Copyright Transfer File and Similarity Ratio File, must be filled in and uploaded to the system.
- Applications should include the contact information of the author and other authors to be contacted.
- The article checklist and cover page in the Manuscript File should be filled in completely.
- Each article is sent to at least two referees related to its subject and examined in terms of format, content, novelty, contribution to literature.
- If figures and tables from other publications are to be used in review articles, permission must be obtained from the publisher of the article to be cited. The information that permission has been granted from the publisher and whether the figures have been adapted or used directly should be mentioned in the figure caption. The relevant permission letter should be sent to journalofboron@tenmak.gov.tr.
- After the deficiencies stated in the referee's comments are completed, it is brought to the final print format and the approval of the final version of the article is obtained from the authors. The responsibility of errors that may be found in the article as it is published in the journal belongs to the authors.

MANUSCRIPT

- Writing rules must be followed, during writing of the manuscript.
- Inclusive and scientific language must be used in the manuscript.
- Manuscript should not exceed 14,000 words for research articles and 22,000 words for review articles, including references.
- The manuscript should be written in Times New Roman 12 points without changing the page layout of the Manuscript File.
- The manuscript should be prepared with a word processor of Microsoft Office Word 2010 and above, and spelling errors

should be checked and corrected.

- Abbreviations and symbols used in the manuscript must be explained when used for the first time.
- Subheadings in the article should be numbered. Numbering should start at 1 for the main section and continue for all main headings (except the Summary, Acknowledgments and References and Appendices sections). Secondary titles continue as 1.1., 1.2., 1.3., ... in accordance with the main chapter numbering. The third headings continue as 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... in accordance with the second headings.

COPYRIGHT TRANSFER FILE

- Signed Copyright Transfer File should be scanned and uploaded to the system.
- Applications of the authors who do not send the signed Copyright Transfer File will not be evaluated.

SIMILARITY RATIO FILE

- The manuscript should be scanned with "iThenticate" or "Turnitin" programs, except for the references section.
- The similarity ratio report should be uploaded to the system in PDF format.
- The similarity ratio should not exceed 15%.

PRIVACY POLICY

Journal of Boron respects privacy. Any personal information will only be used in line with the stated purposes of the journal and will not be shared with third parties.

WRITING RULES

TITLE

- The title of the manuscript should consist of a maximum of 15 words with standard abbreviations.

ABSTRACT

- The abstract should not exceed 250 words.
- Non-standard abbreviations should be written in parentheses after their full explanation, when they are used for the first time.

KEYWORDS

- A maximum of 5 keywords should be written in alphabetical order.
- Abbreviations should not be used as keywords.

INTRODUCTION

- The summary of the relevant literature, aim and novelty of the study, and the established hypothesis should be included.
- References should not be given in bulk and in intervals (example [1-5] or [1, 2, 3, 5, 8]), the contribution of each source to the study should be examined and stated in the text.

MATERIALS AND METHODS

- If the study carried out is an experimental study, the test procedure/method should be clearly explained.
- If a theoretical study has been carried out, the theoretical method should be given in detail.
- If the method used in the study is a previously published method, the other study should be mentioned by citing.

RESULTS AND DISCUSSION

- Obtained results should be given in a clear and concise manner.
- All of the results should be compared with the literature by citing.
- Tables should be numbered and in editable format.
- Figures in the manuscript should be numbered and have at least 300 dpi resolution. The texts on the figures should be in legible size and font. Accepted figure formats are TIFF, JPG, and JPEG.

CONCLUSIONS

- Main conclusions and inferences obtained from the study should be given concisely.
- Future perspectives of the study are given in this section.

ACKNOWLEDGEMENTS

- The financial resources provided and the infrastructure used during the study are specified in this section.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

- Contributions of each author must be stated.
- Contribution roles are as follows: conceptualization, data analysis, data curation, funding acquisition, methodology, project administration, sourcing, software analysis, supervision, validation, visualization, writing original draft, writing review and editing.

REFERENCES

- DOI and ISBN numbers of printed sources should be specified.
- Website addresses (URLs) should not be given as a source. However, it can be specified after the data where a statistical data is mentioned in the text.
- The list of references should be numbered according to the order in which they are used in the text.
- References should be prepared in accordance with the rules of "APA Publication Manual, Seventh Edition".
- References should be prepared in English. English equivalents of sources should be indicated in square brackets.
- APA format and examples can be found at the link below.
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

APPENDICES

- Appendices in the manuscript must be named as Appendix A (Appendix A), Appendix B (Appendix B) and Appendix C (Appendix C) etc.
 - Equations in the appendices must be named as A1, A2, A3, etc., and table and figures numberings must be named as Table A1, Table A2, Figure A1, Figure A2 etc.
-

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Üleksit esaslı bor kullanarak atık-sulardan yaygın kullanım alanlı bir antibiyotik olan tetrasiklin gideriminin incelenmesi (<i>Araştırma Makalesi</i>) Mehtap Erşan, Feride Düğenci	1-8
Dissolution behavior and kinetic investigation of Ca²⁺ in the dissolution of colemanite in propionic acid presence saturated with synthetic flue gas (<i>Araştırma Makalesi</i>) ... Mücahit Uğur	9-18
Trietil borat, benzin ve trietil borat-benzin karışımının yanma özelliklerinin incelenmesi (<i>Araştırma Makalesi</i>) Duygu Sofuoğlu, Hüseyin Değirmenci, Ahmet Alper Yontar	19-29
Bor ve bal arısının Fortuna çilek çeşidinin aktif hasat sezonu boyunca meyve kalitesi üzerine etkileri (<i>Araştırma Makalesi</i>) ... Mehmet Ali Sarıdaş, Şenay Karabıyık, Sevgi Paydaş Kargı	30-41
Alzheimer ve Parkinson hastalıklarında bor içeren bileşiklerin nörokoruyucu etkisi (<i>Derleme Makalesi</i>) Barış Bitmez, Beste Balbal	42-51

TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok, 06530, Ankara

Tel: (0312) 201 36 00

Faks: (0312) 219 80 55

e-mail: boren.journal@tenmak.gov.tr

web:<https://dergipark.org.tr/boron>

