Fen Bilimleri ve Matematik Alanında Yeni Trendler

Editör:
Prof. Dr. Hüsniye SAĞLIKER

DUVAR

Fen Bilimleri ve Matematik Alanında Yeni Trendler

Editör
Prof. Dr. Hüsniye SAĞLIKER

Fen Bilimleri ve Matematik Alanında Yeni Trendler
Editör: Prof. Dr. Hüsniye SAĞLIKER

Genel Yayın Yönetmeni: Berkan Balpetek
Kapak ve Sayfa Tasarımı: Duvar Design
Baskı: ARALIK 2022
Yayıncı Sertifika No: 49837
ISBN: 978-625-8261-55-4

© Duvar Yayınları
853 Sokak No:13 P.10 Kemeraltı-Konak/İzmir
Tel: 0 232 484 88 68

www.duvaryayinlari.com
duvarkitabevi@gmail.com

Baskı ve Cilt:REPRO BİR
Repro Bir Mat Kağ. Rek. Tas. Tic. Ltd. Şti.
İvogsan 1518. Sokak 2/30 Mat-Sit iş Merkezi Ostim
Yenimahalle/Ankara

İÇİNDEKİLER

BAZI TOZ İÇECEK NUMUNELERİNDE BULUNAN AZO RENKLENDİRİCİ MADDELERİN ICA-ANN YÖNTEMİ İLE KEMOMETRİK TAYİNLERİ 7
A. Hakan AKTAŞ, Ümran ÖZER

ÇEVRE SORUNLARINA GENEL BAKIŞ **17**
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah YİNANÇ

VRhBi YARI HEUSLER BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MANYETİK VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE İNCELENMESİ **35**
Cihan Kürkçü, Abdullah Candan

OPTOELEKTRONİK MALZEMELERDE HOMO/LUMO ENERJİ SEVİYELERİNİN DEĞİŞİMİ **49**
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BATTAL

BAZI ENDEMİK ONOPORDUM L. TÜRLERİNİN TOHUM BOYUTU VARYASYONLARININ FİZİKSEL ÖLÇÜMLERLE KARŞILAŞTIRILMASI **63**
Can Yılmaz , Süleyman Mesut Pınar, Hüseyin Eroğlu, Metin Konuş

C15 TİPİ LAVES FAZ DyIr2 BİLEŞİĞİNİN YAPISAL,ELEKTRONİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ **75**
Abdullah Candan, Doç. Dr. Cihan Kürkçü

SİNGÜLER PERTÜRBE BOUSSİNESQ DENKLEMİN NÜMERİK ÇÖZÜMÜNÜ **87**
Doç. Dr. Derya ARSLAN

GIDALARDAKİ GİZLİ TEHLİKE 'AKRİLAMİD' **97**
Dr. Öğretim Üyesi Ebru ÇÖTELİ

TRİCHODERMA TÜRLERİNİN BİYOTEKNOLOJİK UYGULAMALARI **109**
Elif YÜRÜMEZ CANPOLAT, Yunus BOZKURT

1,2,4-OKSADİAZOL TÜREVİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ **129**
Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ, Dr. Öğr. Üyesi Zühre ÇALIŞIR, Prof. Dr. Mustafa KURT

16S rRNA DİZİ ANALİZLERİ İLE TANIMLANMIŞ FARKLI AKTİNOBAKTERİLERİN HERBİSİT TOLERANS SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ **145**
Fadime ÖZDEMİR KOÇAK, Elif EFE

YENİ BİR ANTİ COVID-19 MOLEKÜLÜN MOLEKÜLER GEOMETRİK YAPI, TİTREŞiM SPEKTRUMU VE MOLEKÜLER YERLEŞTİRME ÜZERİNE DFT HESAPLAMALARI **159**
Doç. Dr. HACER GÜMÜŞ

ARAŞTIRMACILAR VE TEKNOLOJİ ÇEVRESEL YIKIMI AVANTAJA DÖNÜŞTÜREBİLİR Mİ? KARBONDİOKSİT TEKNOLOJİSİ **175**
Dr. Hilal Küçük

MODEL ORGANİZMALAR VE KULLANIM ALANLARI **189**
Dr. Öğr. Üyesi Melike KARAMAN

MOL KAVRAMI **207**
Prof. Dr. Mehmet ÇİFTCİ

HİDROJELLER **217**
Dr. Murat EVCİL

ADSORPSİYON KİNETİĞİNE VE MODELLERİNE GENEL BİR BAKIŞ **235**
Dr. Nilgün Onursal

FONKSİYONEL BİR BİYOPOLİMER: FUNGAL KİTOSAN **253**
Öğr. Gör. Dr. Özden CANLI TAŞAR, Dr. Öğr. Üy. Nazlı Pınar ARSLAN, Prof. Dr. Mesut TAŞKIN

BAĞ DOKUSUNUN YAPISI VE ORGANİZMA İÇİN ÖNEMİ **269**
Doç. Dr. Sadettin ÜNSAL

İMMUN SİSTEMİN YAPISI VE STRESİN

İMMUN SİSTEM ÜZERİNE ETKİSİ **283**
Doç. Dr. Sadettin ÜNSAL

MİLLİ GÜÇ FAKTÖRLERİNİN TOPSIS VE VIKOR YÖNTEMLERİYLE KARŞILAŞTIRMALI DEĞERLENDİRİLMESİ **295**
Serdar ÖZTÜRK, İnci Zaim GÖKBAY

GIDA AMBALAJ MALZEMESİ OLAN PLASTİK KAPLARDA As, Pb, Cd, Cr KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ **321**
Doç. Dr. Serpil KILIÇ, Öğr. Gör. Dr. Murat Kılıç

TÜRKİYE'DE YAYILIŞ GÖSTEREN CLADONIA FURCATA GRUP ÜYELERİ VE DESKRİPSİYONLARI **333**
Doç. Dr. Mustafa KOCAKAYA, Dr. Öğr. Üyesi Zekiye KOCAKAYA

TÜRKİYE LİKENİKOL MANTARLARI **341**
Doç. Dr. Mustafa KOCAKAYA, Dr. Öğr. Üyesi Zekiye KOCAKAYA

İSTATİSTİKSEL VERİ DOĞRULUĞU VE İSTATİSTİKSEL ANALİZE GİRİŞ **355**
Prof. Dr. Hülya EMİNÇE SAYGI

ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERM MODELLERİ **369**
Dr. Mehmet Can DAL

SCABİOSA L. (CAPRİFOLİACEAE) CİNSİNE AİT BAZI TÜRLERİN ANATOMİK ÖZELLİKLERİ **383**
Sibel ULCAY, Tolga USLU

ASTERACEAE FAMİLYASINDAKİ BAZI TÜRLERDEN DOĞAL BOYAR MADDE ELDE EDİLMESİ VE TEKSTİLDE KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI **395**
Üzeyfe HELETE,Halil ÖZDEMİR,Fuat BOZOK,

ÇİFTLİK HAYVANLARINDA TERMOTOLERANS: HSP70 VE HSP70.1 PERSPEKTİFİ **421**
Dr. Güldan VAPUR, Doç.Dr. Süleyman KÖK

FTALOSİYANİNLER VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNDEKİ KULLANIMI **437**
Prof. Dr. Halil Zeki Gök, Prof. Dr. Yaşar Gök, Doktorant Osman Tayyar Arlı

MİKROBİYAL KÖKENLİ BİYOPLASTİKLER (PHB, Poli-β-hidroksibütirat) **457**
Hatice ÖĞÜTCÜ

MODEL ORGANİZMALAR VE KULLANIM ALANLARI **473**
Melike KARAMAN

KARBON KUANTUM NOKTALAR: SENTEZ, KARAKTERİZASYON VE UYGULAMA ALANLARI **491**
Dr. Murat ACAR

ALKANNA ORİENTALİS TÜRÜNDE BAZI BİYOSİSTEMATİK ÇALIŞMALAR **505**
Betül İNCE, Onur KOYUNCU

AKIŞ KİMYASI VE TEMEL PRENSİPLERİ **525**
Doktorant Osman Tayyar Arlı, Prof. Dr. Yaşar Gök, Prof. Dr. Halil Zeki Gök

***POLYGONUM DUMETORUM* L. (POLYGONACEAE) TÜRÜNÜN BAZI ANATOMİK VE MİKROMORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ** **543**
Emine YÜKSEL YEŞİLAY, Öznur ERGEN AKÇİN

LAVANTA BİTKİSİ VE ÖZÜTÜNÜN BAZI KULLANIM OLANAKLARI **555**
Rahile ÖZTÜRK, Gökhan ZENGİN, Emre ARSLAN

KÜRESEL ISINMA VE BULAŞICI HASTALIKLAR **567**
Sevda TÜRKİŞ

NANOTEKNOLOJİ VE NANOPARTİKÜLLER **577**
Prof. Dr. Ayşe Dilek ÖZŞAHİN

KİMYASAL TEPKİMELER VE HESAPLAMALAR **599**
Prof. Dr. Mehmet ÇİFTCİ

BAZI TOZ İÇECEK NUMUNELERİNDE BULUNAN AZO RENKLENDİRİCİ MADDELERİN ICA-ANN YÖNTEMİ İLE KEMOMETRİK TAYİNLERİ

A. Hakan AKTAŞ[1], Ümran ÖZER[2]

[1]Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Isparta-Türkiye, Email: hakanaktas@sdu.edu.tr
[2]Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Isparta-Türkiye

1. Giriş

Sentetik renkler içeren azo boyaları, azo grubu içermektedir. Azo boyalarınkullanım alanının yaklaşık %60'nı tekstil ve gıda üretimi aşamasında geniş bir yelpazede karşımıza çıkmaktadır. Teorik olarak bakıldığında, azo boyalar gökkuşağı renklerinin bütününü kapsar. Fakat ağırlıklı olarak *sarı /kırmızı* renkler diğer hakim ton olan *mavi/kahverengi* renklerine göre daha baskındır. Çalışmada kullanılan Allura red (ALL), sunset yellow (SUN) ve tartrazine (TAR)maddeleri azo boyar maddeleri sınıfındandır.

Azo boyaları piyasada bulunan doğala özdeş gıda boyalarından daha kararlı olduğu bilinmektedir. Azo boyalarının ısı ve neme karşı oldukça stabil olduğu, ışık ya da havayla temas ettiğinde rengini kaybetmediği için azo boyalarının özellikle gıda endüstrisinde geniş kullanım alanı bulabileceğini göstermektedir. Bu tip boyaları en önemli üstünlüklerinden biri de vücutta herhangi bir alerjik reaksiyona neden olmamalarıdır. Ancak tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyaları için aynı şeyleri söylemek pek doğru olmaz bunların hem alerji hem de deride yüksek duyarlılığa neden oldukları bilinmektedir.

Kullanılan azo boyaların az miktarda olması, vücutta bağışıklık sistemini etkilemez ve alerjik reaksiyonlara sebep olmaz. Bütün bunlara rağmen, özellikle tartrazinin, kullanılan ilaçların birçoğu ile reaksiyon vererek alerjik reaksiyonları arttırdığı rapor edilmiştir. Bu tip azo boyalara fazla maruz kalındığında insanlarda astım vb hastalıkların arttığı da yadsınamaz bir gerçektir.

Literatüre bakıldığında azo boyar maddeleri için çeşitli yöntemlerle tayin metotları görülmektedir. Bu yöntemler; Spektofotometri (Berzas vd. 1999, Ni vd. 2001), HPLC (Lancaster vd. 1999), Polarografi (Lopez vd. 2002) Kapiler elektroforez (Perez vd. 2000) ve Kemometrik teknikler (Berzas vd. 1999, Lopez vd. 2001, Aktaş vd. 2006) olarak tespit edilmiştir.

Sunulan bu araştırmada gıdalarda renklendirici madde olarak kullanılmasına izin verilenAllura red, sunset yellow, tartrazine azo boyalarının bir arada tayinlerinin UV-Vis spektroskopi metoduyla tayinleri yapılıp, spektrofotometreden elde edilen sayısal değerlerin güçlü bir kombine kemometrik yöntem olan ICA-ANN yöntemi ile değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

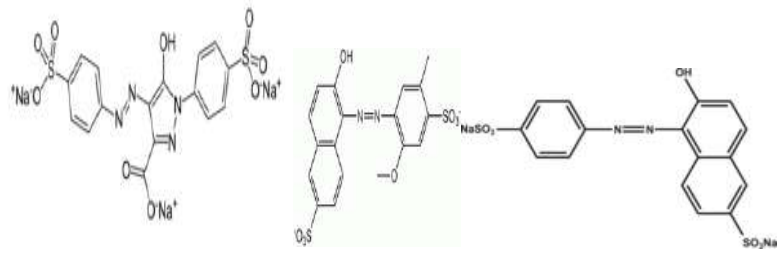
2.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar

Tartrazin, su ortamında yüksek çözünürlüğe sahip olan sarı renkli gıda renklendiricisidir. Genellikle, toz içecek karışımlarında, mısır cipslerinde, kek karışımlarında, dondurma ve şekerleme üretiminde renklendirici olarak tercih

edilir. Günlük alımı vücut ağırlığı üzerinden 7,5 mg/kg olmakla beraber bu tavsiye edilen değerin aşılması durumunda, nadiren de olsa, astım gibi semptomlar ve vücutta deri dökülmelerine rastlanabilir. Avrupa da E-102 koduyla bilinmektedir. Şekil 1.a da kimyasal yapısı gösterilmiştir.

Gıda renklendiricilerinden kırmızı renge sahip olan allura red' de suda oldukça çık çözünen bir azo boyadır. Avrupa standartlarında kodu E-129 dir. Kullanım alanları yiyecek içecek sektörü, ilaç ve kozmetik ürünleridir. Bazı Avrupa ülkelerinde yasaklı madde olarak bilinir. Şekil 1.b de kimyasal yapısı gösterilmiştir.

Sarı – turuncu renkli olan sunset yellow da diğer azo boyalar gibi suda oldukça çözünürdür. Ancak diğerlerinden farklı olarak günlük alım miktarı, vücut ağırlığı üzerinden 2,5 mg/kg dır.Gıda endüstrisinde balık ve konserve sanayiinde ve ilaçlarda kullanımı mevcuttur. Kimyasal yapısı Şekil 1.c de gösterilmiştir.



(a) (b) (c)

Şekil 1 a.b.c. Tartrazin, Allura red ve Sunset yellow'un kimyasal formülleri

2.2. Yöntem

Çalışmamızda, UV 1700 Pharmaspec Shımadzu spektrofotometri cihazı kullanılmış, spektrofotometrik çalışma ile toz içecek numunesinde bulunan azo renklendiricilerin spektrumları alınmış, bu aşamada önce bireysel takiben de farklı karışımlar hazırlanarak sentetik karışımların analizleri yapılmış ve en son aşamada da ticari toz içecek de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, önce ICA yöntemi ile sayısı azaltılmış, azaltılan verilere ANN yöntemi uygulanmıştır.

2.3. Ticari numune

Piyasadan temin edilen toz içecekten alınan 1,00 g lık örnek yaklaşık yarım saat birmanyetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtılmıştır. Bu işlemin yapılmasının amacı yapıda bulunan karbondioksiti uzaklaştırmaktır. Takiben süzme işlemi yapılmış ve süzülen bu çözeltiden çeşitli hacimlerde alınarak son hacim 0,1M

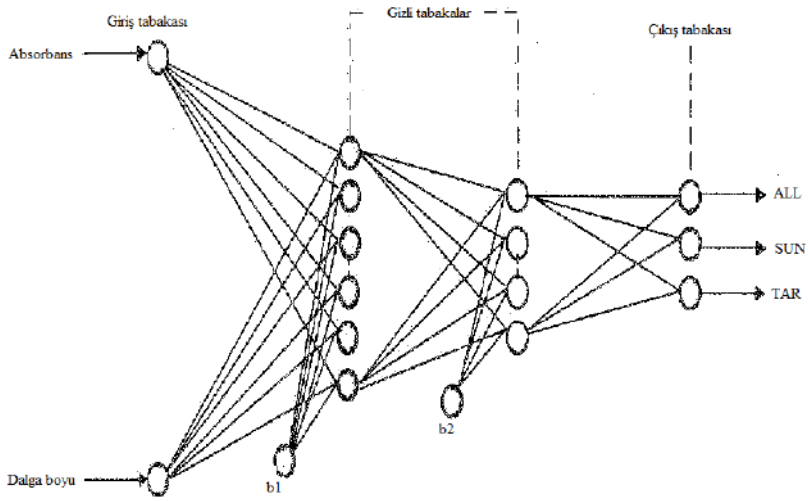
HCl ile 25 mL ye tamamlanmış ve spektrofotometrede gerekli spektrumlar alınmıştır.

2.4. Bağımsız bileşen analizi (ICA)

İstatistiksel olarak son yıllarda popülaritesi çok artan bağımsız bileşen analizi (ICA), değişkenlerin rasgele alındığıve sinyallerin bağımsız grupları altında yatan gizli faktörleri ortaya çıkaran bilgisayar tekniğidir. ICA' nın en önemli özelliği üzerinde çalışılan örneklerin büyük bir veri tabanı olarak saptandığı veri gruplarından çok değişkenli veriler için bir model tanımlamasıdır. Oluşturulan modelde, veri değişkenleri gizli değişkenlerin doğrusal karışımları olarak düşünülür. Gizli değişkenlerin simetrik olarak dağılım göstermediği ve birbirinden bağımsız olduğu kabul edilmekte ve gözlemlenen veri gruplarının bağımsız değişkenleri olarak adlandırılmaktadır. Faktörler olarak da isimlendirilen bu bağımsız bileşenler ICA sayesinde tespit edilir.

2.5. Yapay sinir ağları (ANN)

Yapay sinir ağlarına ilham kaynağı olan biyolojik nöronlardır. Nodüller ve nöronlar yapay sinir ağını oluşturur. Nöronların birbirlerine bağlı oldukları ve bu bağlantıların ağırlıkları ile orantılı olduğu bilinmektedir. Her nöron birbirinden bağımsız iki kısımdan meydana gelir. Bunlardan birincisi ağırlıklı girişleri toplar ikincisi ise filtredir. Genel olarak aktivasyon fonksiyonu olarak tanımlanır ve en yaygın kullanılanı lojistik fonksiyondur. Çalışmada oluşturulan yapay sinir ağı Şekil 2 de gösterilmiştir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan yapay sinir ağı

3. Bulgular

3.1. ICA -ANN yönteminin validasyonu

Bağımsız bileşen analizi yardımıyla spektrumdan elde edilen 1000 adet veri önce 101 taneye kadar azaltılmıştır. Daha sonra elde edilen verilerden rasgele seçilmiş olan 71 tane yapay sinir ağının train (eğitim) bölgesine, kalanı ise test bölgesine yerleştirilmiştir. Buradaki amaç bunların aralarındaki en iyi korelasyonu oluşturan sistemi bulmaktır. Bulunan sonuçların nitel doğruluğunu ispatlamak amacıyla en küçük karelerin hata oranı (RMS) değerleri aşağıdaki formülle bulundu.

$$RMS = \sqrt{0.5N^{-1}\sum_{i=1}^{N}(X_1^{'} - X_1)^2}$$

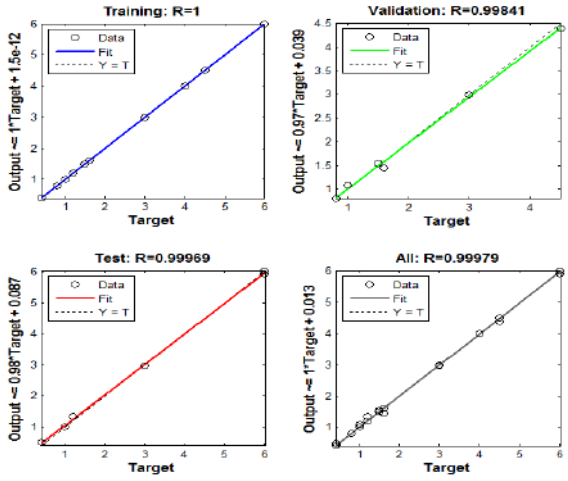
Burada N test verileri sayısını ve $X_1^{'}$ ise hedeflenen değeri göstermektedir.

Oluşturulan yapay sinir ağları kemometrik yöntemi farklı derişimlerde hazırlanan azo renklendirici maddelerin test edilmesinde başarı ile uygulandı. Önerilen yapay sinir ağları metodu için doğru ve tekrar edilebilir sonuçlar elde edildi. Çalışmalar sonucunda elde edilen geri kazanımlar, ortalamalar ve hesaplanan standart sapma değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Hazırlanan karışımlarda bileşenlerin birbirleriyle korelasyon içinde olduğu tespit edildi. Tablo 1' de oluşturulan yapay sinir ağları ve bu programdan elde edilen RMS değerleri verilmiştir.

Tablo 1. Oluşturulan yapay sinir ağları ve RMS değerleri

	RMS değerleri		
Model	Training	Validation	Testing
NN 101-1-3	0,421	0,870	1,114
NN 101-2-3	0,351	0,091	0,501
NN 101-3-3	0,001	0,115	0,047
NN 101-4-3	0,0002	0,003	0,062
NN 101-5-3	0,070	0,151	0,391
NN 101-6-3	0,002	0,002	0,006
NN 101-7-3	0,008	0,001	0,001
NN 101-8-3	$5{,}65.10^{-15}$	0,0001	0,001
NN 101-9-3	0,001	0,141	0,085
NN 101-10-3	0,188	0,012	0,029

Oluşturulan network ağının gizli nöron ve gizli tabakalarının sayısı belirlendi.Tablo 1'de verilen RMS değerleri değerlendirilerek NN 101-8-3 modeli 8 nöronlu gizli tabakası 3 nöronlu çıkış tabakası ile en iyi değerleri verdiği tespit edilerek, bu model çalışmada kullanılan azo renklendirici maddelerin derişimlerini tahminde kullanıldı. Çıkış (hedeflenen) train ve test veri setinin grafiksel gösterimi ise Şekil 3' de gösterilmiştir. NN103-8-3 modelden elde edilen korelasyon R^2 değerleri sırasıyla 1; 0,99 ve 0,99' dur. Programda gözlenen R^2 değerlerinin 1'e yakın olması, tahmini sonuçların oluşturulan modelden elde edilen gerçek değerlerle doğru bir korelasyon göstermesi neticesindedir.



Şekil 3. Program çıktısı

Metodu doğrulamak amacıyla derişim aralıkları Tablo 2' de gösterilen sentetik çözeltiler hazırlandı. Önerilen NN101-8-3 modeli için doğru sonuçlar elde edildiği saptandı.

Tablo 2. Sentetik karışımların yapay sinir ağları yöntemi ile elde edilen geri kazanım değerleri

Karışım (µg/mL)			Bulunan (µg/mL)			Geri kazanım (%)		
SUN	ALL	TAR	SUN	ALL	TAR	SUN	ALL	TAR
0,3	1,0	1,5	0,29	1,00	1,49	98,6	100,0	99,8
0,3	4,0	1,5	0,31	3,99	1,51	102,4	99,8	100,2
0,6	1,0	1,5	0,60	0,99	1,50	100,1	99,8	100,0
0,6	4,0	1,5	0,59	4,01	1,49	99,9	100,4	99,8
0,3	1,0	2,0	0,29	0,99	2,00	97,4	99,8	100,0
0,3	4,0	2,0	0,30	3,98	2,00	100,2	99,6	100,0
0,6	1,0	2,0	0,61	1,00	1,99	101,1	100,0	99,8
0,6	4,0	2,0	0,60	4,01	1,99	100,1	100,4	99,8
0,9	3,0	0,5	0,89	2,99	0,50	99,8	99,8	100,0
0,9	4,0	0,5	0,90	3,99	0,49	99,98	99,8	99,8
1,2	3,0	0,5	1,20	2,99	0,49	99,98	99,8	99,8
1,2	4,0	0,5	1,19	4,01	0,50	99,8	100,4	100,0
0,9	3,0	2,0	0,90	3,01	2,01	100,0	100,2	100,4
0,9	4,0	2,0	0,89	3,99	1,98	99,88	99,8	99,4
1,2	3,0	2,0	1,18	3,00	2,00	99,38	100,0	100,0
1,2	4,0	2,0	1,20	4,02	2,01	100,0	100,4	100,4
Ort.						99,91	100,00	99,95
SD.						1,03	0,27	0,24

3.2. ICA-ANN yönteminin ticari örneğe uygulanması

Bölüm 2.3 de anlatıldığı gibi hazırlanan ticari toz örneğinde ICA-ANN yöntemi başarılı bir şekilde uygulanarak Tablo 3'de verilen sonuçlara ulaşıldı.

Tablo 3. Piyasadan temin edilen numunedeki renk maddelerinin ICA-ANN yöntemiyle analiz sonuçları (µg/mL). Sonuçlar 5 deneyin ortalamasıdır.

Numune	ALL	SUN	TAR
Toz içecek	5,28	0,37	0,85

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, son yıllarda popülaritesi artan yöntemler olan, bağımsız bileşen analizi-yapay sinir ağı (ICA-ANN) yöntemi ile ticari toz içecek numunelerinde bulunan ve azo renklendirici olarak kullanılan bileşenlerin bir arada miktar tayinleri herhangi bir ön ayırma işlemi uygulamaksızın başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler UV Görünür Alan Spektroskopisi cihazından alınan verilerin kullanılmasıyla kemometrik olarak değerlendirilmiştir.

Tartrazine, allura red ve sunset yellow boya standart maddelerinin UV spektrumları alınarak, çalışmada kullanılabilecek saflıkta oldukları belirlenmiş ve analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. % geri kazanım değerleri ortalaması hem sentetik karışımlarda hem de ticari numunede oldukça tatminkar olarak bulunmuşturtur. Kullanılan yöntemlerin tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, yüksek duyarlılık ve doğruluğun yanı sıra hızlı oluşu ve üçlü azo boya karışımlarının analizinde önerilecek bir yöntem olduğunu göstermektedir. Geliştirilen yöntem, gıda numunelerinin tayininde önerilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana bilim dalından yapılmıştır.

REFERENCES

1. JJB. Nevado, JR. Flores, V. Llrena, NR. Farinas, Spectrophotometric resolution of ternary mixtures of Tartrazine, Patent Blue V and Indigo Carmine in commercial products, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **391(3)**, 353-364.
2. Y. Ni, M. Qi, S. Kokot, Simultaneous spectrophotometric determination of ternary mixtures of tartrazine, sunset yellow and ponceau 4r by h-point standard addition method, *Anal. Lett*., 2001, **34(14)**, 2585-2596.
3. JJB. Nevado, JR. Flores, V. Llrena, NR. Farinas, Simultaneous spectrophotometric determination of tartrazine, patent blue V and indigo carmine in commercial products by partial least squares and principal component regression methods, *Talanta*, 1999, **48(4)**, 895-903.
4. LD. Alba, LL, Martinez, V. Cerda, LMDL. Rodriquez, Simultaneous determination of tartrazine, sunset yellow and allura red in commercial soft drinks by multivariate spectral analysis, *Quim. Anal*., 2001, **20(2)**, 63-72.
5. LD. Alba, LL, Martinez, LMDL. Rodriquez, Simultaneous determination of synthetic dyes. Tartrazine, allura red and sunset yellow by differential pulse polarography and partial least squares. A Multivariate calibration method. *Electroanalysis*, 2002, **14(3)**, 197-205.
6. MP. Urquiza, JL. Beltran, Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis, *J. Chromatogr. A*., 2000, **16(9)**, 381-398.
7. FE. Lancaster, JF. Lawrence, Determination of benzidine in the food colours tartrazine and sunset yellow FCF, by reduction and derivatization followd by high-performance liquid chromatography, *Food Addit. Contam.*, 1999, **16(9)**, 381-398.
8. AH.Aktaş, G. Pekcan, Simultaneous spectrophotometric determination of tartrazine, sunset yellow and allura red in commercial products by artificial neural network calibration, *Asian Journal of Chemistry*, 2006, **18(3),** 2025-2031.

ÇEVRE SORUNLARINA GENEL BAKIŞ

Dr. Öğr. Üyesi Abdullah YİNANÇ

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu
ORCID: 0000-0002-8144-8266

GİRİŞ

Nüfusun giderek artması, doğal kaynakların bilinçsizce tüketilmesi, ekonomik faaliyetlerin ön planda tutularak çevreye verilen zararın göz ardı edilmesi, küresel çevre sorunlarını ortaya çıkarmıştır. Hava kirliliğinden ormanların tahribatı ve çölleşmesine, çoğu bitki ve hayvan türünün yok olmasına, küresel ısınmadan asit yağmurlarına kadar çevre sorunları insan faaliyetinin sonucudur. Zira toprak, hava ve su birbiri ile yakından ilişkilidir. Bunlardan bir tanesinde ortaya çıkan herhangi bir sorun, insan yaşamını doğrudan etkileyebilmekte ve ekolojik düzeni bozan sorunların oluşmasında rol oynayabilmektedir. Tarımda daha çok ürün elde etme isteği ve bu amaçla uygulanan teknolojiler ile kullanılan gübre ve kimyasallar, toprak ve su kirliliği oluşturur. Sanayileşmenin artması hava, deniz ve kıyı kirliliği, radyoaktif kirlenme, gürültü ve görüntü kirliliği gibi kirlilikleri oluşturur. Bunun sonucunda ise iklim değişikliği meydana gelir. Yirminci yüzyılın başından itibaren çevresel tüm kirlilikler önemli bir sorun haline gelmiştir.

Çevre kirliliği, insanların ve canlıların ortak dünyasının ana unsurları olan; su, hava ve toprağın kirlenmesi, başka bir bakış açısıyla, ekosistem yıkımının temel etmenidir. Bu yıkım ve kirliliğin oluşmasındaki en büyük etken ise insan faktörüdür ve insanların çevre konusundaki cehalet ve vurdumduymazlığı tüm canlıları etkilemektedir. Kentleşme, sanayileşme ve teknolojik gelişmeye paralel olarak ortaya çıkan çevre sorunları günümüzde ulusal ölçekte değil, uluslararası yani küresel ölçekte çözümü aranan sorunlar olarak adlandırılır. Sürdürülebilir sağlıklı bir çevre için hava kirliliğinden su kirliliğine, iklim değişikliğinden biyoçeşitlilik kaybına, ozon tabakasının incelmesinden, gürültü kirliliğine kadar çeşitlendirebileceğimiz temel çevre sorunları bizlerin acil çözüm bulmamız gereken kısaca asala göz ardı edemeyeceğimiz durumlardır. Bu sorunlar üzerine araştırmalar yapmanın, sorunların insan ve çevre açısından oluşturduğu tehditleri belirlemenin ve sorunlara çözüm bulmaya çalışmanın önemi ise asla yadsınamaz.

Bu çalışmada, temel çevre sorunları olarak ele alınan hava, toprak, su ve gürültü kirliliği, iklim değişikliği, deniz ve kıyı kirliliği ile radyoaktif kirlenme teorik olarak incelenmekte ve çevre sorunlarına yönelik çözüm önerileri ele alınmaktadır.

1. ÇEVRE SORUNLARI

Çevre kirliliği çevrede oluşan ve canlıların sağlıklarını, çevresel değerlerini ve ekolojik dengelerini bozabilecek olan her türlü olumsuz etki şeklinde tanımlanmaktadır (2872 Sayılı Çevre Kanunu, 1983). Sanayileşmeyle birlikte teknolojik gelişmelerin ve enerji ihtiyacının yükselmesi, fosil yakıtların

tüketiminin artması, kentleşme sorunları, teknolojik gelişmeler ve nüfusun artışı gibi gelişmeler küresel bir sorun teşkil eden çevre kirliliğinin temelini oluşturmaktadır. Bu gibi durumların yaygınlaşması kuraklık, küresel ısınmalar, sera gazı emisyonlarının artması gibi çeşitli çevresel sorunlar ve çevresel kirliliği ortaya çıkarmıştır. Çevre kirliliği ekolojik dengenin bozulması ve tüm canlıların sağlığını negatif etkileyen durumları ifade etmektedir (Şenocak vd., 2022). Küreselleşen dünya ile beraber insanların teknoloji ve sanayide ilerlemeleriyle insanoğlunun çevreye olan bakış açısı ve etkileri de aynı oranda değişmektedir. Aynı zamanda nüfustaki artışta çevre kirliliğinin boyutlarını geçirilen zaman süresince arttırmaktadır (Karpuzcu, 1991). Son zamanlarda ülkenin hızlı gelişimi ile birlikte ülkemizde ve dünyada birçok çevre sorunu da ortaya çıkmıştır. Bunlar; hava kirliliği, toprak kirliliği, su kirliliği, gürültü kirliliği, iklim değişikliği, denizkıyı kirliliği ve radyoaktif kirlenmedir.

1.1. HAVA KİRLİLİĞİ

Hava kirliliği havanın doğal dengesinin, çevresel özelliklere göre biyolojik, fiziksel ve kimyasal olarak canlıların yaşamını olumsuz etkileyecek biçimde bozulmasını ifade etmektedir (Elkoca, 2002). Hava kirliliği, atmosferde doğal bileşiminde bulunan maddelerin oranlarının değişmesi veya yabancı maddelerin atmosferdeki bileşime dahil olması neticesinde ortaya çıkan bir durumdur (Şahin, 1989; Tünay ve Alp, 1996). İnsanların faaliyetleri, kentleşme ve sanayileşme ile hava ortamına çeşitli kirleticilerin salınımı gerçekleşmektedir. Bunlar arasında iri veya ince partiküller, toz, gazlar, duman vb. sayılabilir. Bu kirleticiler havayı kirletmekte canlıların yaşamı ve kişisel ya da ticari eşyalar üzerinde olumsuz bir takım etkiler bırakmaktadırlar. Hava ortamlarının durağan değil de dinamik bir yapısının olması, noktasal bir sorundan evrensel bir soruna dönüştürmektedir (Gurjar ve Ojha 2016). Sanayileşmenin ve kentleşmenin yanında kötü yakıtların kullanılması, egzoz gazı salınımları, yeşil bölgelerin yetersiz oluşu gibi durumlar hava kirliliğine neden olan unsurlar içerisinde sayılabilmektedir (Partigöç ve Çubukçu 2017). Havanın kirlenmesi modern yaşantının sonucudur ve havadaki kirlilik düzeyi her geçen gün artmaktadır.

Havanın içerisindeki zararlı maddelerin sayısının artması, çevreyi ve çevre içerisinde yaşayan tüm canlıları olumsuz etkilemektedir. Hava kirliğinin kolayca yayılabildiği için ulusal sınır tanımamakta ve küresel düzeyde işbirliğini gerektirmektedir (Keleş vd., 2012: 161). Hava kirliliğinin oluşmasında ısıtma kaynaklı yakıtlar da önemli seviyededir. Evlerde linyit kömürü yüksek oranda kükürt içermektedir. Kükürt oksitler içindeki kükür dioksitler insan sağlığına ve çevreye zarar vermektedir (Yin vd., 2019). Hava kirliliği, insan ve çevre sağlığını doğrudan bozucu etkisi yapmakta ve

dolayısıyla insan ve çevre sürdürülebilirliğini tehdit etmektedir (Cansaran, 2017: 84).

Meydana gelen hava kirliliği neticesinde hava canlicansız varlıklar üzerinde tahribat ve hava kalitesinin bozulmasıyla birlikte iklim üzerinde ait yağmurları, sıcaklık değişimleri, buzul erimeleri, deniz seviyesinde yükselme, basınç merkezinde değişim, rüzgar kuşaklarında değişim, ozan tabakasının incelmesi, sera etkisi, küresel ısınma, çeşitli meteorolojik olaylar ve iklim değişikliklerine sebep olmasının yanı sıra insanlar üzerinde solunum rahatsızlıkları, hastalıklar, zehirlenmeler ve ölümler meydana gelmektedir.

1.2. TOPRAK KİRLİLİĞİ

Torak kirliliği; toprağın verimsel gücünü azaltacak, optimum toprak özelliklerini bozarak her türlü teknik ve ekolojik olaylar, şeklinde nitelenir. Toprak kirlenmesinin nedeni suları ve havayı kirleten maddelerdir (Çevre Bilgi Portalı, 2018). Başka bir ifadeyle insanların faaliyetleri neticesinde toprağın jeolojik, biyolojiki kimyasal ve fiziksel yapısının bozulması durumuna toprak kirliliği denilmektedir (Karaca ve Tugay, 2012). Özellikle 20.yy ortalarına doğru artan nüfusla beraber, tarım, sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesine paralel şekilde toprak kirliliği artmaya başlamıştır. Toprak kirliliği gün geçtikçe daha ciddi boyutlara gelen temel çevre sorunlarından biridir (Tomar, 2009: 333).

Önemli doğal kaynaklardan biri olan toprak, tarım dışı amaçlar ile kullanılmakta, ağır metaller ile kirlenmekte ve erozyon sonucu kayıplara uğramaktadır. Bu sebeple toprağın verimi düşmektedir. Kaybedilen toprağın geri kazanılması kolay olmamaktadır. 1 cm kalınlığındaki toprağın ancak birkaç yüzyılda oluştuğu bilinmektedir. Toprağa katılan ve doğal olmayan maddeler toprak kirliliği yaratmaktadır. Kentleşmenin yoğun olduğu bölgelerde inşaat tekniklerinin kirliliği, arazinin kötü kullanılması, alt yapı yetersizlikleri, kirli su ve kanalizasyonun toprağa karışması ve çöp birikmesi gibi sebepler toprak niteliği hissedilir şekilde bozmaktadır. Topraktan bitkilere geçen kirleticiler, besin yolu ile insanlara ulaşmaktadır (Markus ve McBratney, 2001). Karaca (2004) toprağı ağırlıklı olarak sanayi atıkları, bilinçsiz ilaçlama ve erozyon, endüstri tesislerinden çıkan ve arıtılmaksızın havaya, suya ve toprağa verilen atıkların kirlettiğini belirtmiştir. Verimli toprakların tahribatından dolayı tarımsal üretimin düşmesi, kalitenin bozulmasının yanı sıra erozyon ile taşınmakta olan toprakların akarsu ve denizlerde bulanıklık oluşturarak su içi ekolojik dengeyi etkilediği bilinmektedir. Bilinçsiz şekilde gerçekleştirilen gübreleme ve ilaçlama birinci sınıf toprakların bozulmasına sebep olmakla

birlikte canlı ve bitkilere de zarar vermektedir. Toprak sistemi alakalı olduğu hava ve su sistemlerinin içerdiği kirleticiler için son depolanma noktasıdır. Toprak, karasal ekosistemin taşıyıcı unsuru olduğundan toprağın kalitesindeki değişimin doğal ve tarımsal ekosisteminin verimliliğini etkilediği görülmüştür (Tomar, 2009: 333). Toprak kirliliği ile toprakta bulunan canlı hayatı da olumsuz etkilenmektedir. Binlerce senedir organik artıkların parçalanmasını sağlayan bakteriler ile toprak verimliliği yükseltilirken, pestisitlerin ve kimyasal gübrelerin kullanılmasıyla toprakların verimsizleşmesi, bakterilerin yeteneklerinin kaybolması, bitki besin elementlerinin doğal üretilememesi ve atıkların parçalanamaması gibi olumsuz durumlar meydana gelmektedir (Algan ve Bilen, 2003: 83).

1.3. SU KİRLİLİĞİ

Son yıllarda su kaynakları dünyada artan bir öneme sahiptir. Türkiye'nin de bulunduğu Ortadoğu bölgesinde bu önem daha da önemlidir. Bölgenin yarı kurak bir iklime sahip olması nedeniyle su kaynakları potansiyeli düşüktür ve suya olan ihtiyaç giderek arttırmaktadır (Tomar, 2009: 333). Hayatın her dönemi için ve insanlığın devamı için en önemli unsurlarda biri olan su ve suda meydana gelen kirlilik her geçen gün önem kazanmaktadır (Kaplan vd., 1999).

Kimyasal maddelerin atık olarak toprağa verilmesi, zirai kaynaklı sızıntılar, yeraltı depolama tanklarından kaynaklanan sızıntı suları, hatalı endüstriyel uygulamalar, maden faaliyetleri en önemli kirleticiler arasındadır. Dezenfeksiyon uygulamaları da diğer su kirliliği sebeplerindendir (Güler ve Çobanoğlu, 1994). Verimini arttirabilmek için tarımda kullanılan gübreler, böceklerle mücadelede kullanılan kimyasallar ve yağmur suları toprak altına ulaşarak yeraltı sularında kirlilik yaratmaktadır (Olhan ve Ataseven, 2009). Çevre kirliliğinden en fazla etkilenen ve çevre kirliliği açısından en savunmasız olan doğal kaynak sudur. Canlıların hayatı, çevre ve ekonomik gelişim için gerekli olan su kaynakları sınırlıdır. Bireylerin faaliyetleri neticesinde su kaynaklarının büyük bir bölümünün doğal bileşimi bozulmuş durumdadır. Zamanla tatlı suya erişim sorun olabilecektir (Akın, 2009: 189).

1.4. GÜRÜLTÜ KİRLİLİĞİ

Çevre sorunlarından biri olan gürültü kirliliği karayolu trafiğinin artmasıyla büyük şehirlerin yanı sıra artık küçük şehirlerde büyük bir problem halini almıştır. İnsan faaliyetlerinin sabote edilmesine neden olabilecek biçimde memnuniyetsizlik yaratıcı düzeyde gürültüye maruz kalmak gürültü kirliliği olarak ifade edilmektedir (Bhanap, 2013). Toplumun sosyal ve endüstriyel gelişmesiyle bağlantılı olan, kişilerin işitme sağlıklarını ve algılamalarını

olumsuz etkileyen fizyolojik ve psikolojik dengelerde olumsuz etki bırakan, performansı azaltan, çevredeki sakinliği yok ederek niteliği değiştiren, hoşa gitmeyen, rahatsızlık veren, istenmeyen öznel bir durum olan gürültü kirliliği; günümüzün önemli çevre sorunlarındandır (Korkmaz ve Bursalı, 2003).

Gürültü kirliliği, çevre ve insan üzerinde zararlı etkilere sahip olabilecek aşırı seslerle karakterizedir. Gürültü kirliliği sanayi tesislerinde ve işyerlerinde yaygın olmakla beraber, demiryolu, karayolu, uçak trafiği ve çeşitli inşaat faaliyetlerinden kaynaklanabilmektedir. Gürültü kirliliği en fazla bulunduğu alanlar kentleşmenin ve sanayinin geliştiği yoğun nüfuslu metropollerdir. Gürültü, çevresel değerlerin bozulmasının doğrudan bir neticesidir ve diğer çevresel değerlerin algılanmasını etkilemekte olan bir sağlık sorununu ortaya çıkarmaktadır. Günümüzde gürültü bir çevre ve sağlık sorunu olarak görülmektedir ve ayrıca çevrenin kalitesini değiştiren bir kirlilik türüdür (Karlı, 2021: 75).

Trafikten kaynaklı olan gürültü kirliliği dünyadaki en yaygın gürültü türü olmaktadır. Motorlu araçların trafikte çıkarttığı korna, fren, egzoz ve motor sesleri gürültü kirliliğinin en önemli etkenleri arasındadır (Özbilen ve Var, 1992). Gürültü kirliliği kişilerde psikolojik, fizyolojik, fiziksel ve performans etkileri olarak dört biçimde etki yaratmaktadır. Fiziksel etkiler işitme sorunları; fizyolojik etkiler uykusuzluk, kan basıncı ve atışlarının artması; psikolojik etkiler stres ve hastaların iyileşme sürelerinin uzaması; performans etkisi verimlilik azalması şeklinde örneklendirilebilmektedir (Özyonar ve Peker, 2008). Önemli bir sorun olan ve gelecekte de devam edecek olan gürültü kirliliğini önleyebilmek ve azaltabilmek için alınacak tedbirlerde her yaşam alanının kendi şartları içerisinde değerlendirilmesi, önlem ve uygulamaların bu şartlar içerisinde olması gerekmektedir (Cansaran, 2019: 106).

1.5. İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ

İklim değişikliği, atmosferin bileşiminde ve güneşten gelen enerjide meydana gelen değişimlerle yer kabuğunun hareketleri gibi "doğal"; ve insan faaliyetlerinin sonucunda atmosferin bileşiminde ve arazi kullanımında oluşan devamlı değişimler şeklinde "insan kaynaklı" farklı birçok sebep ile meydana gelebilmektedir (Türkeş, 2008). İklim değişikliği ekonomimin, toplumların ve doğal çevrenin tamamını etkileyebilecek ve böylece de insanlığı tehdit edebilecek en büyük çevre sorunu şeklinde görülmektedir.

Atmosferdeki doğal sera etkisinin yanında fosil kaynaklı yakıtlardan enerji üretimi, sanayi, ulaşım ve tarım faaliyetleri ile karbon yutak alanlarının tahribi neticesinde atmosferdeki sera gazı miktarında ve sera etkisinde artışlar meydana gelmektedir. Sera etkisinin sonucu "küresel ısınma" olarak bilinen atmosferin

ısısında artışlar olmaktadır. Küresel ısınmanın etkisiyle iklim sisteminde beklenen değişikliklerde, iklim değişikliği olarak tanımlanmaktadır (Doğan vd., 2020).

İklim değişikliğinin zamanla değişen ve artış gösteren birden fazla neticesi belirlenmiştir. Çevresel denge kötüleşirken, beraberinde sosyal, ekonomik, kültürel ve politik problemleri de getirmektedir (Kılıç, 2009). Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'ndeki iklim değişikliğinde insan faaliyetlerine ek olarak doğal nedenlerin de iklim değişikliğine sebep olabileceği vurgulanmaktadır (IPCC, 2019). Son dönemlerde Hükümetler arası İklim Paneli (IPCC) tarafından araştırmaların gerçekleştirildiği görülmektedir. Burada iklim değişikliğinin nedenleri araştırılmakta ve sınıflandırmalar yapılmaktadır. Sınıflandırmalar farklı da olsa iklim değişikliğinin temeli; atmosfer, okyanus, su, buz, kar ve kara yüzeyleri gibi farklı bileşimlerden oluşan iklim sistemindeki enerji dengesinin değişmesidir (Trenbath, 2012). İklim değişikliği ya da küresel ısınmaya uyum sağlayamayan türlerin yayılış göstermiş oldukları alanlar daralmakta veya türlerin yok olabilmektedir (Özel ve Kılıç, 2006). İklim değişikliği sonuçlarını şu şekilde sıralamak mümkündür; sıcaklık düzeyinde artma, kutup alanlarındaki büyük buz yığınlarının erimesi beklentisi (Türkeş, 2008), ani hava bozuklukları (Çelik, vd., 2008), deniz seviyesinde artış, sularda kirlilik artışı, kaynak sularında oluşabilecek azalış ve su kıtlığıdır (Partigöç & Soğancı, 2019), orman bölgelerinin yok oluşu ve orman yangınları (Aksay, vd., 2005), tarım bölgelerinin amaçları dışında yararlanılması ile beraber tarımsal arazilerde azalış ve topraklarda tuzlanma oluşacaktır (Bayraç & Doğan, 2016). Küresel ısınmayı engelleyebilmek için sera gazı salımı azaltılarak karbon tutumu artırılmalıdır. Sera gazı salımının azaltılabilmesi için; fosil yakıt bağımlılığı düşürülmeli, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı arttırılmalı, yeşil alanların korunmalıdır (Türkeş, 2013).

1.6. DENİZ VE KIYI KİRLİLİĞİ

Birleşmiş Milletler Deniz Hukuku Sözleşmesi (BMDHS) madde 1/4'e göre deniz kirliliği; "Deniz çevresinin kirlenmesi, insanların doğrudan veya dolaylı olarak haliçler de dâhil olmak üzere, canlı kaynaklara, insan sağlığına, balıkçılık dâhil denizcilik faaliyetlerine engel olma, deniz suyunun kullanımında kalitenin bozulması ve görsel güzelliklerin azalması gibi zararlı etkilerle sonuçlanan veya bununla sonuçlanabilecek madde veya enerjinin deniz çevresine girmesi" anlamına gelmektedir. Dolayısıyla deniz kirliliği dolaylı ya da doğrudan insanların faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır

Deniz kirliliği de dünyada büyük bir çevresel sorun olarak görülmektedir Diğer kirlilik türlerinde olduğu gibi kentleşme, sanayileşme ve nüfus artışı

deniz ve kıyı alanlarının kirlenmesine sebebiyet vermektedir (Sarı vd., 2018). fosil yakıtların yanması, kentsel su atıklarının deşarjı, madencilik ve eritme işlemleri, atık bertaraf işlemleri, tarımsal ilaçlar ve ulaşım faaliyetleri sucul ekosistemlerdeki ana kirlilik kaynakları arasındadır (Pekey, 2006;). Deniz ve kıyı kirliliğinin sonuçları arasında deniz yaşamına zarar vermesi, insan sağlığını tehdit etmesi, balıkçılık ve denizin diğer yasal kullanım faaliyetlerini engellemesi, deniz suyunun kullanım kalitesini düşürmesi sayılabilmektedir (Gündüz, 2004).

Denizler ve kıyılar karadan, havadan ve diğer ortamların kaynak oluşturduğu çeşitli kirleticiler nedeni ile kirlenebilmektedir. Tablo 1'de küresel boyutta denize deşarj edilen atıkların kaynaklarına ilişkin yüzdeler verilmiştir.

Tablo 1: Denize Deşarj Edilen Atıkların

Kaynak Türü	Yüzde
Doğal kaynaklar	% 8
Açık deniz üretimi	% 0.5
Deniz ulaştırması	% 11
Atmosfer kaynaklı	% 30
Taşkın ve kara kökenli boşaltımlar	% 40
İllegal boşaltım	% 10
Diğer	% 0.5

Kaynak: Köseoğlu, B., Töz, A. C. ve Şakar, C. Deniz Atıklarının Değerlendirilmesi ve Geri Dönüşümü: İstaç Örneği. II. Ulusal Liman Kongresi doi: 10.18872/DEU.b.ULK.2015.0037

Denizlerdeki kirlenmenin özellikleri fiziksel, kimyasal, biyolojik, termal ve radyoaktiftir. Denizler, kirlilik yaratan boşaltımlar için alıcı konumdadır. Kirliliğin önemli kaynaklarını evsel ve sanayi atıkları oluşturmaktadır. Evrensel atıkların yarattığı deniz kirliliği; pis sulardan kanalizasyon yolu ile denizlere fosfor ve ozon bileşiklerinin ulaşmasıyla meydana gelirken sanayi atıklarının yarattığı deniz kirliliği; gıda, boya, alüminyum, kimya, petrokimya, kağıt ve vb. maddelerin denize atılması ile meydana gelmektedir. Ayrıca deniz ve kıyı kirlilikleri petrol platformlarından meydana gelen sızıntılardan, karadaki atıklardan ve başka ülkelerin diğer ülkelerin denizlerine zarar vermek adına bilinçli olarak zararlı maddeleri denizlere boşaltmasından kaynaklanmaktadır (Keleş, 2015: 31).

Denizde yaşanan kazalar esnasında da denizler yalnızca petrol ve petrol ürünleriyle kirlenmemekte, taşınan kimyasallar ve gazlar da ciddi boyutlarda kirlilik (Abdullayev, 2005). Denizlerin havadan kirlenmesinin sebepleri ise kara araçları, konutlar ve sanayi tesisleridir. Bu araçlar tarafından atmosfere bırakılmış olan zehirli gazlar ve moleküller asit yağmurları olarak denizlere ve

tatlı sulara karışmaktadır. Hava taşıtlarının atıklarının da genelde açık denizlere dökülmesi de deniz ve kıyı kirliliğine neden olmaktadır (Odman, 1983).

1.7. RADYOAKTİF KİRLENME

Radyoaktif kirlenme; hava, su ve toprağa radyoaktif maddelerin karışarak yapısının bozulmasını ifade etmektedir (Çepel, 2003). Radyoaktivitenin doğal kaynağını, yeryüzünde ve deniz dibinde bulunan kayalar ve atmosfere gelen güneş ışınları oluşturmaktadır. Doğal radyoaktivitenin dışında nükleer silahların kullanılması ve denenmesi, nükleer enerji santrallerinden kaynaklı atıklar da yapay radyoaktivite kaynaklarıdır. Bu kaynaklardan suya ve havaya ulaşan normal veya istenmeyen atıklar radyoaktif kirlenmeyi meydana getirebilmektedir (Yıldız vd., 2000). Gelişen teknolojiyle beraber enerji ihtiyaçları artmaktadır ve bu ihtiyacı karşılamanın güçleşmesi neticesinde nükleer enerji gündeme gelmektedir. Nükleer enerji yenilenebilir bir enerji türü olmasına rağmen reaktörlerden çıkan atıkların çevreye salmış olduğu radyasyon miktarı kirlenmede önemli bir paya sahiptir. 1986'da yaşanan Çernobil kazası bu duruma örnek olarak gösterilmektedir (Koçak, 2012: 14).

Yaşanan nükleer kazalar bitki ve çevrede oluşturduğu tahribatın yanında insan hayatında da tahribat ve ölümlere sebep olmuştur. İlk bilinen nükleer kaza Amerika Birleşik Devletleri Chicago İllionis kentindeki 1896'da bir nükleer tesiste yaşanmıştır. Kaza halk ve çalışanalrda ölümcül sonuçlara sebep olmuştur. Radyoaktif kirlilik; konsantrasyon bozukluğu, kulak çınlaması, kalp krizi, baş dönmesi, mide bulantısı, ellerde titreme, kanser gibi çeşitli rahatsızlıklara sebep olabilmektedir (Maes vd., 2000).

SONUÇ

Dünyada yaşanan iktisadi büyümenin ardından hava, su ve toprak kirliliği artmış ve 1960'lı yıllardan sonra çevresel kaygılar gündeme gelmeye başlamıştır. İnsan nüfusunun artışının kontrol edilemez durumlara geldiğini dile getiren Erlich, küresel ve çevresel problemlerin kaynağının nüfustaki artma ve nüfusun kontrol edilmesinin de tüm sorunların çözümü niteliğinde olduğunu savunmuştur (Öztürk, 2007: 9). Doğal çevrenin korunmasına yönelik kaygı, (Özkan-Pir, 2017) kıtlık ve açlık 21.yy'da bir tehdit oluştururken toprak, hava ve su kaynakları stratejik öneme sahiptir. Ancak evsel ve sanayi atıkları, tarımsal kirleticiler, bunlara ek olarak toprak ve su kullanılmasındaki bilinçsizlik, plansızlığın olması çevreyi korumaya ve ekosistemin sürdürülebilirliğine yönelik çözümleri zorlaştırmaktadır. Çevre kirliliği minimum seviyeye indirildiğinde sürdürülebilirlik ve yaşam kalitesi ve en yüksek seviyeye çıkacaktır. Kirlenmiş olan çevrenin temizlenebilmesi yüksek maliyetleri de beraberinde getirdiğinden gelişmekte olan ülkelerin çevreyi

iyileştirebilmek ve çevrenin korunması amacıyla yatırım yapabilmeleri oldukça güçtür. Bunun için ülkeler, bilinçlendirme ve çevre eğitimine önem vermeleri kaçınılmazdır.

Toprak kirliliğinin önlenebilmesi için; tarım ve orman arazilerinin amacının dışında kullanılması engellenmeli, arazilerle alakalı planlama, uygulama, kontrol ve izleme mekanizmaları güçlendirilmeli, erozyon kontrolü, ormanlaştırma ve ıslahı için gerekli olan destekler sağlanmalıdır. Toprak kirliliğinin ulusal seviyede tespiti amacıyla envanter çalışmaları oluşturularak kayıt yapılması ve izlenmesi gerekmektedir (Çevre Bilgi Portalı, 2018). Kirlenmiş toprak, ürünlerin verimliliğini düşürmesinin yanında kişilerin sağlığı hususunda da sorunlar yaratmaktadır (Karaca ve Turgay, 2012). Katı atıkların kuralına uygun bir şekilde bertaraf edilmesi, evsel ve endüstriyel atık suların toprağa deşarj edilmeden arıtılması, ağır metal emisyonlarının azaltılması, tarımsal amaçlı ilaç ve gübrelerin bilinçli kullanımı, topraktaki kirliliğin öneminin anlaşılması toprak kirliliğinin önlenebilmesi açısından alınacak tedbirleri oluşturmaktadır (Toröz, 2009). İklim değişikliğindeki etkilerin en aza indirilebilmesinde karasal ekosistemlerin yaklaşık %30'unu oluşturan ve önemli bir karbon yutağı durumunda olan ormanların önemi de oldukça büyüktür. Ormanlar hem atmosferdeki sera gazlarının hem de yeryüzündeki karbonunun tutulması açısından iklim değişikliği ile mücadele ve iklim değişikliğinin negatif etkilerinin önlenmesi açısından önem arz etmektedir (Zeydanlı vd., 2010). Evsel, tarımsal ve sanayi atıkları, plansız kentleşmeler gibi farklı biçimlerde meydana gelen su kirliliği, insanların geleceğini ve doğal kaynakların sürdürülebilirliği için tehdit oluşturmaktadır. Su kirliliği ve beraberinde getirdiği sorunlar, üç tarafı denizlerle çevrili olan ülkemizde, kullanım suyunun kalitesini, yaşam kaynaklarını, deniz canlılarının türlerini ve insan sağlığını doğrudan etkilemektedir.

Son dönemlerde meydana gelen doğa olaylarının olağan dışı etkileri iklim değişikliğinin sonuçlarıdır. Bu olaylara bağlı oluşan kıtlık, kuraklık gibi olayların temel sebebi iklim değişikliği olmaktadır. Bu durumun önüne geçilebilmesi için devletlerin yerine getirmesi gereken önemli adımların başında iklim değişikliğine uyum adımlarının atılması gelmektedir (Demirci, 2015:76). İklim değişikliği, tüm dünya için önemli bir sorunu teşkil etmektedir. Bu değişikliğin ağır bedelleri olmakta ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Çölleşme, aşırı sıcaklıklar, biyoçeşitlilik kaybı, seller, canlı türlerinin yok olması, susuzluk vb. iklim değişikliğinin başlıca etkileri arasındadır. Karar alıcılar iklim değişikliği için harekete geçmiş durumdadırlar. Uluslararası alanda çeşitli protokoller, konferanslar gerçekleştirilmiş, antlaşmalar imzalanmıştır. Küresel çaptaki faaliyetler arasında; StockholmUluslararası İnsan Çevresi Konferansı, Villach Uluslararası Sera Gazları Toplantısı ve Ozon Tabakasının Korunması için Viyana Sözleşmesi, Meteoroloji Örgütü ve

Birleşmiş Milletler Çevre Programı tarafından Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli Kurulması, İkinci Dünya İklim Konferansı, Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı (Rio Konferansı), Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'nin Yürürlüğe Girmesi, Kyoto Protokolü, Paris Anlaşması gibi önemli faaliyetler bulunmaktadır

Çevre kirliliğinin azaltılmasında çevre vergileri de önemli bir rol oynamaktadır. Çevreye zararlı ürünlerin fiyatlarının veya üretim girdilerinin maliyetlerinin yükseltilerek ekonomilerde sürdürebilirlik sağlanabileceği kabul edilmektedir. Bu bağlamda çevre vergileri, çevresel sorunların giderilmesinde ve çevresel problemlerden kaynaklanan ekonomik kayıpların da en az seviyeye indirilmesinde önemli bir araç olarak kabul edilmektedir. Çevre vergileriyle çevreye verilen önem artmaya başlamıştır (Şenocak vd., 2022). Çevre vergilerin amacı kirleticiler tarafından çevreye yüklenmiş olan maliyetleri dikkate alarak, masrafların karşılanabilmesini teşvik etmektir. Böylelikle çevre vergileriyle, çevreye zararı olan ürünlerin üretilmesi kısıtlanacak ve çevreye dost üretim teknolojileri geliştirilecektir (Kayaer, 2013: 131). Çevre kirliliğinin önlenmesinde sübvansiyonlar da olumlu dışsallık oluşturduğu görüşüyle kullanılmaktadır. Teşvik edici bir araç olan sübvansiyonlar, daha az kirlilik meydana getirecek teknolojilerin kullanılması ve birimlere gerekli yatırımların yapılmasını sağlamak ve kirlenmeyi azaltmak için kullanılmakta olup kirlenme vergilerine alternatif bir araç olarak görülmektedir (Ertürk, 1998: 30). Bunların yanında devletler kamusal düzenlemelere de gitmelidir. Otomobiller için egzoz gazı standartlarının getirilmesi, zehirli kimyevi atıkların yok edilmesi gibi yönetmelikler düzenlenmesi örnek gösterilebilir. Kirliliğin önlenebilmesi hususunda önemli nokta düzenleme türlerinin birbirlerinden ayrılmasidır. Birinci tür düzenlemelerde kurumların belli bir kirlilik seviyesini aşıp aşmadıkları izlenirken, ikinci tür düzenlemeler de üretim düzeylerinin belirlenmesini içermektedir (Stıghlıtz,1994: 227).

Çevre sorunlarının yaşamı tehdit etmesi üzerine uluslararası topluluklar çevre politikaları ortaya koymuşlardır. Stockholm Konferansı ile çevre sorunlarına yönelik olarak ilk kez bir araya gelinmiş ve bir bildiri yayınlanmıştır. Türkiye'de uygulanmakta olan ISO 14001 Çevre Yönetim Sistemi de buna örnektir. İnternet ağlarının gelişmesiyle bilgiye olan erişim kolaylaşmış, çevre sorunları herkesin bilgisine sunulmuş ve böylece küresel çevre sorunlarının ne denli büyük olduğu hususunda bireylerde farkındalık oluşmuştur. Böylece çevre bilincine sahip gerçek ya da tüzel kişiler çevre sorunlarına tepkisiz kalmayarak buna göre hareket etmelidirler. Teknolojik gelişmeler ve nüfusta yaşanan artışlar ile tükenmez olarak düşünülen doğal çevre gittikçe tahribata uğramıştır. Bu durum da doğal kaynakların sürdürülebilir kullanımlarını riske uğratmıştır. Sürdürülebilirlik açısından gelecek nesiller için doğal kaynakların korunması, önemlidir. Doğal

kaynakların kirletilmesi sadece doğal kaynaklar üzerinde değil canlılar üzerinde de olumsuz etkiler yapmaktadır. Bugün yerleşim alanları ve sanayi iç içe geçmiş haldedir. Gelecek nesillere korunmuş ve daha iyi bir çevre bırakmak istiyorsak üretimin tüm aşamalarının çevre ile dost bir hale gelmesi için çalışmalıyız.

KAYNAKÇA

1. 2872 Sayılı Çevre Kanunu Mevzuat Bilgi Sistemi Erişim Tarihi: 30.07 2022 https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.pdf
2. Abdullayev C. (2005). Uluslararası Hukuk Açısından Gemilerden Kaynaklanan Petrol Kirliliği (YetkiSorumlulukZararın Tanzimi). Ankara: Yetkin yayınevi.
3. Ahmad, S. S., & Aziz, N. (2013). Spatial and Temporal Analysis of Ground Level Ozone and Nitrogen Dioxide Concentration Across the Twin Cities of Pakistan. Environmental monitoring and assessment, 185(4), 3133-3147.
4. Akın, G. (2009). EkolojiÇevrebilim ve Çevre Sorunları, Ankara: Tiydem Yayıncılık
5. Aksay, C. S., Ketenoğlu, O., & Latif, K. U. R. T. (2005). Küresel Isınma ve İklim Değişikliği. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi, 1(25), 29-42.
6. Algan, F. T. K., & Bilen, S. (2005). Toprak Kirlenmesi ve Biyolojik Çevre. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 36(1), 83-88.
7. Bayraç, N. H., & Doğan, E. (2016). Türkiye'de İklim Değişikliğinin Tarım Sektörü Üzerine Etkileri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İİBF Dergisi, 11(1), 23- 48.
8. Bhanap, I. (2013). An analysis of Roadway Noise at Residential Estates in Close Proximity to Expressways in Singapore. Noise and Health, 15(64), 183.
9. Cansaran, D. (2017). Bir Çevre Sorunsalı Olarak Hava Kirliliği: Kırıkkale İli Örneği. Bingöl Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 7, 79-94.
10. Cansaran, D. (2019). Gürültü Kirliliği Düzeyini Belirlemeye Yönelik Bir Çalışma: Amasya İli Örneği. Ankara Üniversitesi SBF Dergisi, 74(1), 89-108.
11. Çelik, S., Bacanlı, H., & Görgeç, H. (2008). Küresel İklim Değişikliği ve İnsan Sağlığına Etkileri. Telekomünikasyon Şube Müdürlüğü, 1(1), 1-31.
12. Çepel N. (2003). Ekolojik Sorunlar ve Çözümleri. Ankara: Tübitak Yayınları.
13. Çevre Bilgi Portalı (29 Mart 2018). Çevre Kirliliği Çeşitleri (Erişim: 12.09.2022) https://cevreonline.com/cevrekirliligicesitleri/
14. Demirci, M. (2015). Kentsel İklim Değişikliği Yönetişimi. Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 46, 75-100.

15. Dogan, S., Doğan, E., & Tüzer, M. Paris Anlaşması İklim Sıcaklık Hedefi ve Karbon Bütçesi Yaklaşımı: G20 Üyeleri İçin Kümeleme Analizi. Sosyal Bilimler Araştırma Dergisi, 10(4), 1008-1029.
16. Elkoca, E. (2003). Hava Kirliliği ve Bitkiler Üzerindeki Etkileri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 34(4), 367-374.
17. Ertürk, H. (1998).Çevre Bilimine Giriş (3. Baskı). Bursa: VipaşYayınları.
18. Gurjar, B. R., & Ojha, C. S. P. (2016). Special Issue on Hazardous and Toxic Pollutants in the air. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 20(4), A2016001.
19. Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z. (1994). Su Kirliliği, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:12, Ankara.
20. Gündüz, F. (2004). Çevre ve Turizmin Sürdürülebilirliği. İstanbul: Planlama yayınevi.
21. Karpuzcu, M. (1991). Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü. İstanbul: Kubbealtı Neşriyatı: 28. (Erişim Tarihi:15.09.2022).
22. http://www.cevresehirkutuphanesi.com/assets/files/slider_pdf/7oOlfFElT7pu.pdf (Erişim Tarihi:19.08.2022).
23. IPCC. (2019). IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. MassonDelmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer (eds.)]. In press.
24. Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human Health Effects of Air Pollution. Environmental pollution, 151(2), 362-367.
25. Kaplan, M., Sönmez, S., & Tokmak, S. (1999). AntalyaKumluca Yöresi Kuyu Sularının Nitrat İçerikleri. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 23(3), 309-313.
26. Karaca, A. (2004). Effect of Organic Wastes on the Extractability of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Soil. Geoderma, 122(2-4), 297-303.
27. Karaca, A., & Turgay, O. C. (2012). Toprak Kirliliği. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi, 1(1), 13-19.
28. Karlı, İ. (2021). Niğde Şehir Merkezinde Trafikten Kaynaklanan Gürültü Kirliliği Ölçümü ve Gürültü Haritası Oluşturulması Üzerine Deneysel Bir Çalışma. (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Niğde: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi.
29. Keleş, R. (2013). 100 Soruda Çevre: Çevre Sorunları ve Çevre Politikası. Yakın Kitabevi, İzmir
30. Keleş, R., Hamamcı, C., & Çoban, A. (2012). Çevre Politikası. Ankara, Ankara: İmge Yayınları.

31. Kılıç, C. (2009). Küresel İklim Değişikliği Çerçevesinde Sürdürülebilir Kalkınma Çabaları ve Türkiye. Cumhuriyet Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, 10(2), 19- 41.
32. Koçak, E. (2012). Türkiye'nin Enerji Tüketimi ile Karbondioksit Emisyonu Arasındaki İlişkinin Çevresel Kuznets Eğrisi Yaklaşımı Çerçevesinde Değerlendirilmesi. (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Kayseri: Erciyes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.
33. Korkmaz, M., & Bursalı, G. (2003). Gürültü Kirliliği. Cevre Dergisi, 5, 26.
34. Köseoğlu, B., Töz, A. C., & Şakar, C. (2015). Deniz Atıklarının Değerlendirilmesi Ve Geri Dönüşümü: İstaç Örneği. Dokuz Eylül Üniversitesi Denizcilik Fakültesi Dergisi, 8, 153-177.
35. Maes, A., Collier, M., Vandoninck, S., Scarpa, P., & Verschaeve, L. (2000). Cytogenetic Effects of 50 Hz Magnetic Fields of Different Magnetic Flux Densities. Bioelectromagnetics: Journal of the Bioelectromagnetics Society, The Society for Physical Regulation in Biology and Medicine, The European Bioelectromagnetics Association, 21(8), 589-596.
36. Markus, J., & McBratney, A. B. (2001). A Review of the Contamination of Soil With Lead: II. Spatial Distribution and Risk Assessment of Soil Lead. Environment international, 27(5), 399-411.
37. Odman, N. (1983).Deniz Kirlenmesi ve Önlenmesi. İstanbul: Cilt I.
38. Olhan, E., & Ataseven, Y. (2009). Türkiye'de İçme Suyu Havza Alanlarında Tarımsal Faaliyetlerden Kaynaklanabilecek Kirliliği Önleme İle İlgili Yasal Düzenlemeler. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 6(2), 161-169.
39. Özbilen, A., & Var, M. (1992). Gürültü Kirliliğine Karşı Etkin Olan Doğal Eleman Türleri ve Trabzon'da Bir Örnek Çözüm. TÜBİTAK, Trabzon, 72-85.
40. Özel, M., & Kılıç, S. (2006). Küresel Bir Sorun Olarak İklim Değişikliği ve İklim Politikaları, İ.Ü. Siyasal Bilgiler Fakültesi Dergisi, 34, 137-169.
41. Özkan-Pir, E., & Karaduman, İ. (2017). Environmental consciousness, environmental education, conspicuous consumption and re-buying decisions on network marketing in Turkey. Eurasia Journal of Mathematics, Science and Technology Education, 13(8), 5531-5542.
42. Öztürk, L.(2007). Sürdürülebilir Kalkınma. Ankara: İmaj Yayınevi, Ankara.
43. Özyonar, F., & Peker İ. (2008). Sivas Kent Merkezinde Çevresel Gürültü Kirliliğinin Araştırılması. Ekoloji Dergisi, 1 (69), 75-80.

44. Partigöç, N. S., & ÇUBUKÇU, K. M. (2017). Hava Kirliliği ve Kent İlişkisine Ampirik Bakış: Ekolojik Sürdürülebilirlik Ekseninde Bir Değerlendirme. Akademia Disiplinlerarası Bilimsel Araştırmalar Dergisi, 3(2), 28-45.
45. Partigöç, N. S., & Soğancı, S. (2019). Küresel İklim Değişikliğinin Kaçınılmaz Sonucu: Kuraklık. Resilience, 3(2), 287-299.
46. Pekey, H. (2006). The Distribution and Sources of Heavy Metals in Izmit Bay Surface Sediments Affected by a Polluted Stream. Marine pollution bulletin, 52(10), 1197-1208.
47. Sarı, E., Çağatay, M. N., Acar, D., Belivermiş, M., Kılıç, Ö., Arslan, T. N., ... & Sezer, N. (2018). Geochronology and Sources of Heavy Metal Pollution in Sediments of Istanbul Strait (Bosporus) outlet area, SW Black Sea, Turkey. Chemosphere, 205, 387-395.
48. Stiglitz, J., E. (1994).Kamu Kesimi Ekonomisi (Çev. Ömer Faruk Batırel) 2. Baskı, İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayını no:549.
49. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (2004, Aralık 31). Sayı:25687. T.C. Resmi Gazete.
50. Şahin, C. (1989). Hava Kirliliği ve Hava Kirliliğini Etkileyen Doğal Çevre Faktörleri. Atatürk Kültür Dil ve Tarih Yüksek Kurumu Coğrafya Araştırmaları Dergisi, 1(1), 194–208.
51. Şenocak, K., Eser, L. Y., & Genç M. C. (2022). Çevre Vergilerinin Karbondioksit Emisyonu Üzerideki Etkisi: Avrupa Birliği Ülkeleri İçin Panel Veri Analizi. Yusufoğlu, A. & Çakır M. (Ed.), Maliye Yazıları Teori - İktisat – Politika içinde (s.47-69). Ankara: Gazi Kitabevi.
52. Tomar, A. (2009). Toprak ve Su Kirliliği ve Su Havzalarinin Korunmasi. TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, 333-345.
53. Trenbath, T. L. (2012). Undergraduate Students' Conceptions of Natural and Anthropogenic Climate Change: A Case Study Approach. (Doktora Tez Çalışması). University of Colorado at Boulder, Boulder.
54. Türkeş, M. (2000). Hava, İklim, Şiddetli Hava Olayları ve Küresel Isınma. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü.
55. Türkeş, M. (2008). Küresel İklim Değişikliği Nedir? Temel Kavramlar, Nedenleri, Gözlenen ve Öngörülen Değişiklikler. İklim Değişikliği ve Çevre, 1(1), 26-37.
56. Türkeş, M. (2013). Türkiye'de Gözlenen ve Öngörülen İklim Değişikliği, Kuraklık ve Çölleşme. Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi, 4(2), 1-32.
57. Yıldız K., Sipahioğlu, Ş. & Yılmaz, M. (2000). Çevre Bilimi. Ankara: Gündüz Eğitim ve Yayıncılık.

58. Yin, Z., Cui, K., Chen, S., Zhao, Y., Chao, H. R., & ChangChien, G. P. (2019). Characterization of the air Quality İndex for Urumqi and Turfan Cities, China. Aerosol and Air Quality Research, 19(2), 282-306.
59. Zeydanlı, U., Turak, A., Bilgin, C., Kınıkoğlu, Y., Yalçın, S. & Doğan, H. (2010). İklim Değişikliği ve Ormancılık: Modellerden Uygulamaya. Doğa Koruma Merkezi, Ankara.

VRhBi YARI HEUSLER BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MANYETİK VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO İLE İNCELENMESİ

Cihan Kürkçü[1] , Abdullah Candan [2]

[1] Doç. Dr., Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi,
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Elektronik ve Otomasyon Bölümü,
0000-0003-3597-1950
[2] Doç. Dr., Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi,
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü,
0000-0003-4807-3017

GİRİŞ

Son yıllarda spintronik malzemeler, çeşitli cihazlardaki uygulamalarından dolayı araştırmacıların ilgi alanı haline gelmiştir (Gercsi et al., 2006).Tek spinli elektron kaynağı ve spin enjeksiyonu en kapsamlı uygulamalardır (Nawa & Miura, 2019). Spin-polarize yük taşıyıcılar bir başlangıç noktasıdır ve spintronik için ideal bir seçim haline gelmiştir. Heusler alaşımları, spintronik uygulamaları için en iyi adaylardır. Manyetik tünel bağlantılarında (Kämmerer, Thomas, Hütten, & Reiss, 2004), spin transfer torkunda(Winterlik et al., 2012), spin bazlı transistörde (Gregg et al., 2003) ve dev manyeto-direnç (GMR) cihazlarında (Moradi, Taheri, & Rostami, 2018; Nakatani et al., 2012) kullanılırlar.

1903 yılında Fredrich Heusler'in Cu_2MnAl alaşımında bir ferromanyetik davranış keşfetmesiyle, bilim camiası arasında Heusler alaşımına olan ilgi ilk defa ortaya çıkmıştır(X. Wang, Cheng, & Liu, 2017) . Heusler alaşımlar; birim hücredeki atom konumlarının yerleşimine bağlı olarak tam Heusler (TH), yarı Heusler (YH), ters Heusler (TH) ve Dörtlü heusler (DH) gibi farklı türleresahiptir(Peverati & Truhlar, 2012).

YH alaşımlarının kristal yapısı TH alaşımlarından elde edilebilir. TH alaşımları, X_2YZ yapısal formülüne sahiptir ve burada X ve Y, geçiş metalleri veya toprak alkali metal grubuna ait iken Z ise sp grubu elementidir. TH alaşımları dört adet iç içe geçmiş $L2_1$ tipi yüz merkezli kübik (fcc) kristal yapısına sahiptir(Gilleßen & Dronskowski, 2009). Diğer taraftan YH alaşımları, iç içe geçen üç fcc kafesine sahiptir ve tam Heusler alaşımlarından farklı olarak bir konum boştur. YH alaşımları için yapısal formülü XYZ'dir ve kristal yapı $C1_b$'dir (Singh, Zeeshan, Brink, & Kandpal, 2019).

Artan spintronik uygulamaları nedeniyle, NaZrZ (Z = P, As, Sb)(Moradi et al., 2018), XCrZ (X = Li, K, Rb, Cs, Z = S, Se, Te)(X. Wang et al., 2017), LiMnZ (Z = N, P, Si) (Damewood et al., 2015), RuMnZ (Z = P, As) (Mehmood & Ahmad, 2018), PtXBi (X = Mn, Fe, Co, Ni) (Huang et al., 2015), RhCrZ (Z = Si, Ge) (Mehmood, Ahmad, & Murtaza, 2017), IrCrZ (Z = Ge, As, Sn, Sb) (Behbahani, Moradi, Rostami, & Davatolhagh, 2016), MnVZ (Z=P, As, Sb) (Ahmad, Mehmood, Bukhari, Nafees, & Arif, 2018) gibi bazı YH alaşımları daha önce rapor edilmiştir.Çok sayıda Heusler bileşiği rapor edilmiş olmasına rağmen,spintronik cihazların verimliliğini artırmak için yarı metalik malzemelere yönelik halen daha fazla talep vardır.Bi bazlı YH alaşımları, spintronik cihazların imalatında çok yararlı olabilir, çünkü bu alaşımlar iyi bir yapısal kararlılığa ve güçlü bir yarı metalik olma olasılığına sahiptir (Bamgbose, 2020; Dey, Sharma, & Dar, 2020).Bu çalışmada VRhBi yarı Heusler alaşımının yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özellikleri ilk kez

rapor edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulguların bu yarı Heusler alaşımın spintronik cihazların pratik uygulamalarında kullanılabileceğini öngörmektedir.

HESAPLAMA METODU

Bu çalışmada VRhBi bileşiğinin yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çerçevesinde quantum-ESPRESSO kodu (Baroni, Giannozzi, & Testa, 1987) kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalarda değiş tokuş-korelasyon enerjisi olarak genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)parametresi kullanıldı (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996). Gerekli yapı optimizasyonu yapıldıktan sonra VRhBi için Birinci Brillouin bölgesinde k-noktası değerleri 12 × 12 × 12 olarak belirlendi. Hesaplamalarda kesim enerjisi olarak 400 eV yeterli görüldü. Ayrıca, yakınsama toleransı, 10^{-6} eV/atom değerinde sabitlendi ve 0,02 Ry'lik smearing parametre değeri alınarak hesaplandı(Methfessel & Paxton, 1989). Elastik sabiti hesaplamalarında ise zor-zorlanma yöntemi kullanıldı (S. Wang & Ye, 2003).

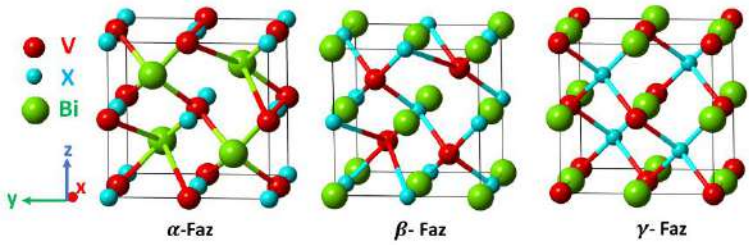
BULGULAR

YAPISAL KARARLILIK

Herhangi bir malzemenin fiziksel özelliklerini incelemek için temel gereklilik, kristal yapının geometrisini optimize etmektir.Öncelikle ele alınan YH alaşımlarının yapısal stabiliteleri belirlenmiştir.Atomların farklı dizilişi nedeniyle üç farklı kristal yapı olasılığı vardır.Üç farklı olası düzenlemeden denge kristal yapısı elde edilebilir.Bu çalışmada [8] ele alınan konumların üç olası kombinasyonu Tablo 1'de ve Şekil 1'de gösterilmektedir.

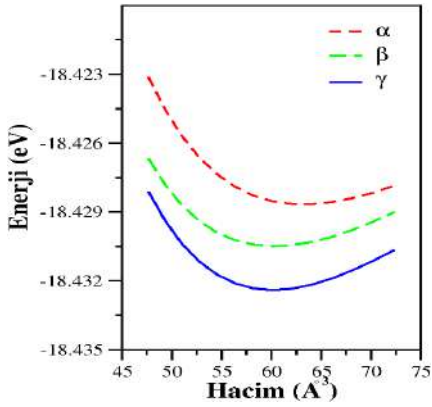
Tablo 1. X, Y ve Z atomlarının yerleşim konumlara göre oluşan farklı yarı Heusler fazları.

Fazlar	X	Y	Z
$\boldsymbol{\alpha}$	4*c*	4*b*	4*a*
$\boldsymbol{\beta}$	4*b*	4*a*	4*c*
$\boldsymbol{\gamma}$	4*a*	4*c*	4*b*



Şekil 1.VRhBi yarı-Heusles alaşımının α-fazı, β-fazı ve γ-fazı için kristal yapılar

Bu olası üç faz için enerjilere karşılık hacim grafikleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu alaşım için en kararlı fazın en düşük enerjili γ-fazının olduğu kolaylıkla görülebilir. Bu bileşikler için hesaplanan toplam enerji, Birch-Murnaghan'ın durum denklemi kullanılarak elde edildi.



Şekil 2. VRhBi yarı-Heusler alaşımının α, β ve γfazları için enerji-hacim grafikleri

α, β ve γ fazları için hesaplanan kafes sabitleri, yığın modülü ve yığın modülünün basınca göre türevi gibi yapısal parametrelerTablo 2'de listelenmiştir.

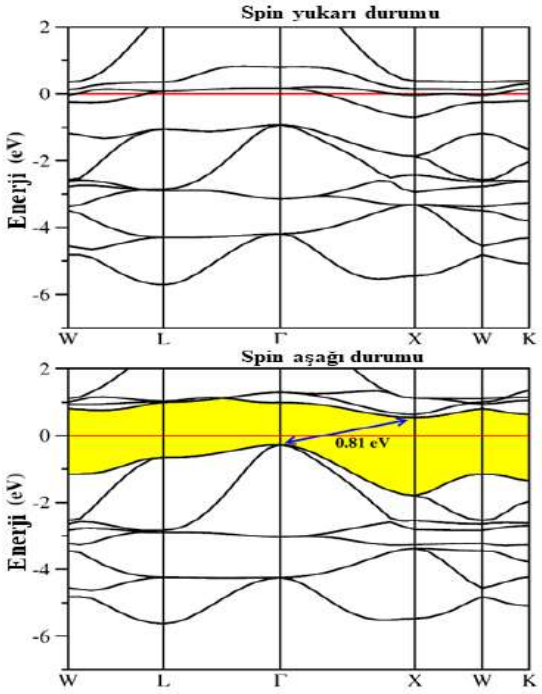
Tablo 2.α, β ve γ fazları için hesaplanan kafes sabitleri (a_0), yığın modüllleri (B_0), basınç türevlerii (B_0')

Malzeme	Faz	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
VRhBi	α	6.312	93.6	4.79
	β	6.208	104.4	5.10
	γ	6.214	114.4	5.22

VRhBi için α, β ve γ fazları için hesaplanan kafes sabitleri sırasıyla 6.312Å, 6.208Å ve 6.214Å olarak elde edilmiştir.

ELEKTRONİK ÖZELLİKLER

Malzemelerin elektronik davranışını belirlemek için, bant yapılarıve elektronik durum yoğunlukları (DOS) önemli bir rol oynar.VRhBi bileşiğinin γ-fazında hesaplanan spin yukarı ve spin aşağı durumlar için elektronik bant yapıları Şekil 3'de verilmiştir.

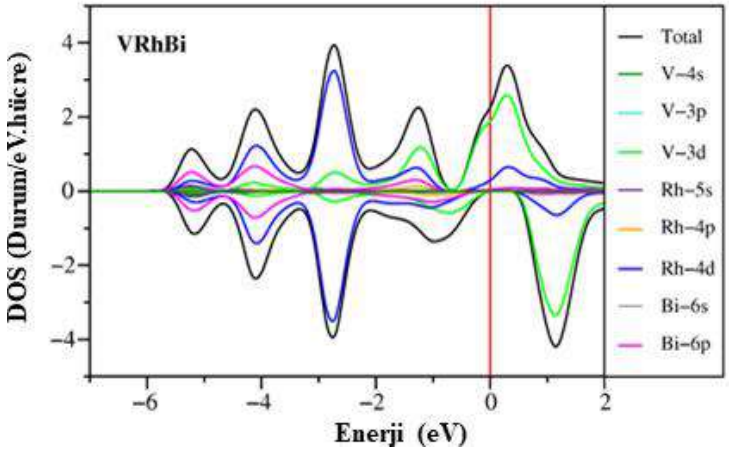


Şekil 3. VRhBi YH alaşımının γ-fazı için hesaplanan elektronik yapısı.

Şekilden görüldüğü üzere Fermi Enerji (E_F) seviyesi 0 eV olarak ayarlandı ve kırmızı düz bir çizgi ile verildi. Fermi enerji seviyesinin altında valans bantları bulunmaktadır. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise iletim bantları yer almaktadır. Bu bantlardan bazıları E_F seviyesini kestiği zaman malzeme metalik özelliğe sahiptir. Ancak valans bandı ile iletim bandı arasında bir boşluk varsa ve hiçbir bant E_F seviyesini kesmiyor ise o zaman bant aralığı değerlerine göre malzemeyarı iletken yada yalıtkan özelliğe sahiptir. Eğer malzeme yarı iletken özelliğe sahipse o zaman da iki farklı yorumdan bahsedebiliriz. İlki valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası aynı simetri noktasında ise malzeme"direkt bant geçişli yarı iletken" özelliğe sahip olur. İkincisi ise valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum

noktası farklı simetri noktalarına karşılık geliyorsa o zaman da malzeme "dolaylı bant geçişine sahip yarı iletken" özelliğe sahip olur.

Şekil 3'de verilen elektronik bant yapısı grafiğinde görüldüğü üzere hesaplamalar yapılırken spin polarizasyon durumları dikkate alınmıştır. Bantların spin-yukarı durumları dikkate alındığında E_F seviyesi civarında valans bandı ile iletim bandı birbirlerini kesmişlerdir. Spin-yukarı durumlarına göre VRhBi bileşiği metalik özelliğe sahiptir. Spin-aşağı durumlarına bakıldığında ise E_F seviyesi civarında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasında 1.81 eV'luk bir bant aralığı bulunmaktadır. Spin-aşağı durumlarına göre VRhBi bileşiği yarı iletken özelliğe sahiptir. Bu şekilde çalışılan malzeme spin-yukarı durumlarına göre metalik, spin aşağı durumlarına göre yarı iletken özelliğe sahip olursa, malzeme yarı metal özelliğe sahip olur. Ayrıca, bu özelliğinden dolayı malzeme, %100 spin polarizasyona sahiptir.Malzemenin elektronik yapısı hakkında daha fazla bilgiye sahip olabilmek için bir sonraki aşamada spin polarize toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri incelendi ve Şekil 4'de verildi.



Şekil 4: VRhBi yarı-Heusler alaşımının γ-fazı için hesaplana spin polarize toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri.

Şekil 4'den görüldüğü üzere malzeme spin-yukarı durumlarına göre metalik spin-aşağı durumlarına göre yarı iletken özelliğe sahiptir. Ayrıca spin yukarı durumlarına göre E_F seviyesinin üstünde en büyük katkı V-3d orbitalinden gelmektedir. E_F seviyesinin altında ise yaklaşık (0)-(-2) eV aralığında en büyük katkı V-3d orbitalinden, (-2)-(-4) eV aralığında Rh-4d orbitalinden ve (-4)-(-6) eV aralığında en büyük katkı Bi-6p orbitalinden gelmektedir. Spin-aşağı durumlarına göre E_F seviyesinin üstünde en büyük katkı yine V-3d orbitalinden gelmektedir. E_F seviyesinin altında ise yaklaşık (0)-(-1) eV aralığında en büyük

katkı V-3d orbitalinden, (-1)-(-4.50) eV arasında Rh-4d orbitalinden ve (-4.5)-(-6) eV aralığında ise Bi-6p orbitalinden gelmektedir.

MANYETİK ÖZELLİKLER

Yarı metalikliğin tahmini için var olan bir kural Slater-Pauling yaklaşımıdır (Pauling, 1938; Slater, 1936). Galanakis tarafından sunulan bu modele göre(Galanakis & Mavropoulos, 2007) net spin-manyetik moment, spin yukarı ve aşağı hallerinde dolu olan bantlar arasındaki farka eşdeğerdir (Bhat, Yousuf, Bhat, & Gupta, 2015). Tablo 3'te verildiği üzere VRhBi alaşımının hesaplanan net manyetik momenti 1 μ_B'dir.

Tablo 3. VRhBi için hesaplanan net manyetik moment

Malzeme	M_t (μ_B)	M_V (μ_B)	M_{Co} (μ_B)	M_{Bi} (μ_B)
VRhBi	1.000	1.188	-0.171	-0.063

Yarı metalik Heusler alaşımları için Slater-Pauling kuralına uyulması vebu kurala göre elde edilen net manyetik moment, hesaplanan değerle aynı olmalıdır. Slater Pauling kuralı şu şekildedir:

$$M_t = Z_T - 18 \qquad (1)$$

Z_T, değerlik elektronlarının toplam sayısını gösterir (He, Rabe, & Wolverton, 2022). Toplam değerlik elektron sayısı, YH alaşımlarındaki üç atomun değerlik elektronlarının eklenmesiyle elde edilir. VRhBi için toplam değerlik elektron sayısı on dokuzdur. Dolayısıyla net manyetik moment, Tablo 3'te listelenen değer ile birebir eşit olan 1 μ_B'dir.

ELASTİK ÖZELLİKLER

Bir malzemenin bağımsız elastik sabiti değeri (C_{ij}), malzemenin uygulanan basınca karşı gösterdiği direnme kabiliyetidir ve sertlik, katılık, ses hızları, Debye sıcaklıkları gibi belirli mekanik özellikleri tahmin etmede önemli bir rol oynar. Ayrıca yapının, mekanik olarak kararlılığının belirlenmesi açısından da çok önemli bir fiziksel parametredir.Hesaplamalar sonucunda elde edilen 2. dereceden bağımsız elastik sabitlerinin değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. VRhBi yarı-Heusler alaşımının α, β ve γ fazları için hesaplanan elastik sabitlerinin değerleri

Malzeme	Fazlar	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	Kararlılık durumu
VRhBi	α	104.70	99.36	-38.68	Kararsız
	β	133.48	107.67	-30.87	Kararsız
	γ	171.36	103.59	26.78	Kararlı

Atomların yerleştikleri konumlara göre 7 farklı kristal yapı oluşmaktadır. Çalışılan kristal yapının türüne göre bu elastik sabiti değerlerinin sayısı farklılık göstermektedir. Örneğin kübik yapılar için üç tane (C_{11}, C_{12} ve C_{44}) bağımsız elastik sabiti değeri varken hekzagonal-tipi yapı için bu sayı beş (C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33} ve C_{44}) ve ortorombik-tipi yapı için dokuzdur (C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13} ve C_{23}).Kübik yapı için Born kararlılık kriterleri aşağıda verilmiştir(Born, 1940);

$$C_{11} > 0,\ C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|,\ (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \qquad (2)$$

Bukararlılık kriterleri, malzemenin mekanik olarak kararlı olup olmadığı hakkında bilgi verir. Bu çalışmada, VRhBi bileşiğininsadeceγfazında yukarıda verilen kararlılık kriterleri sağlandığı için mekanik olarak kararlıdır. Malzemenin dayanıklılığı ile ilgili bazı parametreler Tablo5'de verilmiştir. Bu veriler C_{11}, C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 5. VRhBi yarı-Heusler alaşımının γ-fazı için bulk (B) modülü, Young (E) modülü, kayma (G) modülü, B/G oranı ve Poisson (ν) oranı değerleri.

***γ*-Fazı**	**B (GPa)**	**G(GPa)**	**E (GPa)**	**B/G**
VRhBi	126.18	29.43	81.91	4.29

İkinci dereceden elastik sabitleri kullanılarak, basınç varlığında hacim değişimine karşılık gelen direnci ifade eden Bulk modülünü (B) hesaplandı. Hacmin artmasıyla birlikte malzemenin direnci doğru orantılı olarak değişir. Malzemelerin sertliğinin bir temsilidir ve malzemenin basınç altında hacim değişimine karşı direnci için gereken enerjinin bir ölçüsüdür.Daha sonra hesaplananelastik sabitleri kullanılarak, basınç varlığında şekil değişikliğine karşılık gelen direnci ifade eden kayma modülü (G) hesaplandı. Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden birisidir ve bir malzemenin sertliği, o malzemenin yüzeyindeki başka bir malzemenin gerilimine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Malzemelerin kırılganlığı ve sünekliği hakkında bilgi, B/G oranına bakılarak tahmin edilebilir. Bu oran Pugh tarafından(Pugh, 1954) tanımlanmıştır ve sınır değeri 1.75 olarak belirlenmiştir. B/G oranı 1.75'in üzerinde ise malzeme sünek, aksi halde kırılgandır. Bu çalışmada VRhBi için elde edilen B/G oranı 1.75'den büyük olduğundan bu fazda malzeme sünek özelliğe sahiptir.

Son parametre olan Young Modülü (E), malzemenin sertliğine karşılık gelir. Young modülünün değeri ne kadar yüksek ise malzeme o kadar serttir. VRhBi için hesaplanan bu değer 81.91 GPa'dır.

SONUÇ

Bu çalışmada, VRhBi'nin yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özellikleriab initio hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir. VRhBi'nin α, β ve γ fazları için enerji-hacim değişimleri yapılmış ve en kararlı fazının γ fazı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu γ fazı için elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri elde edilmiş ve VRhBi'nin yarı metalik ferromanyet malzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Ek olarak α, β ve γ fazları için elastik sabiti hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen verilerden α ve β fazlarının mekanik olarak kararsız olduğu γ fazının ise mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Bu mevcut araştırma, bu bileşiğin spintronikte olası uygulamalarını onaylamak ve daha fazla deneysel araştırma için anlayış ortaya koymaktadır.

KAYNAKÇA

1. Ahmad, R., Mehmood, N., Bukhari, S., Nafees, W., & Arif, M. (2018). Ab initio study of half-Heusler compounds MnVZ (Z= P, As, Sb). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31*(8), 2617-2627.
2. Bamgbose, M. K. (2020). Electronic structure and thermoelectric properties of HfRhZ (Z= As, Sb and Bi) half-Heusler compounds. *Applied Physics A, 126*(7), 1-8.
3. Baroni, S., Giannozzi, P., & Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters, 58*(18), 1861.
4. Behbahani, M. A., Moradi, M., Rostami, M., & Davatolhagh, S. (2016). First principle study of structural, electronic and magnetic properties of half-Heusler IrCrZ (Z= Ge, As, sn and sb) compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 92*, 85-93.
5. Bhat, I. H., Yousuf, S., Bhat, T. M., & Gupta, D. C. (2015). Investigation of electronic structure, magnetic and transport properties of half-metallic Mn2CuSi and Mn2ZnSi Heusler alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials, 395*, 81-88.
6. Born, M. (1940). *On the stability of crystal lattices. I.* Paper presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
7. Damewood, L., Busemeyer, B., Shaughnessy, M., Fong, C., Yang, L., & Felser, C. (2015). Stabilizing and increasing the magnetic moment of half-metals: The role of Li in half-Heusler LiMn Z (Z= N, P, Si). *Physical Review B, 91*(6), 064409.
8. Dey, A., Sharma, R., & Dar, S. A. (2020). An extensive investigation of structural, electronic, thermoelectric and optical properties of bi-based half-Huesler alloys by first principles calculations. *Materials Today Communications, 25*, 101647.
9. Galanakis, I., & Mavropoulos, P. (2007). Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics: Condensed Matter, 19*(31), 315213.
10. Gercsi, Z., Rajanikanth, A., Takahashi, Y., Hono, K., Kikuchi, M., Tezuka, N., & Inomata, K. (2006). Spin polarization of Co 2 Fe Si full-Heusler alloy and tunneling magnetoresistance of its magnetic tunneling junctions. *Applied physics letters, 89*(8), 082512.
11. Gilleßen, M., & Dronskowski, R. (2009). A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods. *Journal of computational chemistry, 30*(8), 1290-1299.

12. Gregg, J., Borges, R., Jouguelet, E., Dennis, C., Petej, I., Thompson, S., & Ounadjela, K. (2003). Spin injection efficiency in spin electronic devices. *Journal of magnetism and magnetic materials, 265*(3), 274-289.
13. He, J., Rabe, K. M., & Wolverton, C. (2022). Computationally accelerated discovery of functional and structural Heusler materials. *MRS Bulletin*, 1-14.
14. Huang, W., Wang, X., Chen, X., Lu, W., Damewood, L., & Fong, C. (2015). Structural and electronic properties of half-Heusler alloys PtXBi (with X= Mn, Fe, Co and Ni) calculated from first principles. *Journal of magnetism and magnetic materials, 377*, 252-258.
15. Kämmerer, S., Thomas, A., Hütten, A., & Reiss, G. (2004). Co 2 Mn Si Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions. *Applied physics letters, 85*(1), 79-81.
16. Mehmood, N., & Ahmad, R. (2018). Structural, electronic, magnetic, and optical properties of half-Heusler alloys RuMnZ (Z= P, As): a first-principle study. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31*(1), 233-239.
17. Mehmood, N., Ahmad, R., & Murtaza, G. (2017). Ab initio investigations of structural, elastic, mechanical, electronic, magnetic, and optical properties of half-Heusler compounds RhCrZ (Z= Si, Ge). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 30*(9), 2481-2488.
18. Methfessel, M., & Paxton, A. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B, 40*(6), 3616.
19. Moradi, M., Taheri, N., & Rostami, M. (2018). Structural, electronic, magnetic and vibrational properties of half-Heusler NaZrZ (Z= P, As, Sb) compounds. *Physics Letters A, 382*(41), 3004-3011.
20. Nakatani, T., Hase, N., Goripati, H., Takahashi, Y., Furubayashi, T., & Hono, K. (2012). Co-based Heusler alloys for CPP-GMR spin-valves with large magnetoresistive outputs. *IEEE transactions on magnetics, 48*(5), 1751-1757.
21. Nawa, K., & Miura, Y. (2019). Linear-response-based DFT+ U method for exploring half-metallic Co-based full Heusler alloys. *arXiv preprint arXiv:1903.00180*.
22. Pauling, L. (1938). The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review, 54*(11), 899.
23. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters, 77*(18), 3865.

24. Peverati, R., & Truhlar, D. G. (2012). Exchange–correlation functional with good accuracy for both structural and energetic properties while depending only on the density and its gradient. *Journal of chemical theory and computation, 8*(7), 2310-2319.
25. Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45*(367), 823-843.
26. Singh, S., Zeeshan, M., Brink, J. v. d., & Kandpal, H. C. (2019). \textit {Ab initio} study of Bi-based half Heusler alloys as potential thermoelectric prospects. *arXiv preprint arXiv:1904.02488*.
27. Slater, J. C. (1936). The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Physical Review, 49*(12), 931.
28. Wang, S., & Ye, H. (2003). Ab initio elastic constants for the lonsdaleite phases of C, Si and Ge. *Journal of Physics: Condensed Matter, 15*(30), 5307.
29. Wang, X., Cheng, Z., & Liu, G. (2017). Largest magnetic moments in the half-Heusler alloys XCrZ (X= Li, K, Rb, Cs; Z= S, Se, Te): A first-principles study. *Materials, 10*(9), 1078.
30. Winterlik, J., Chadov, S., Gupta, A., Alijani, V., Gasi, T., Filsinger, K., . . . Casper, F. (2012). Design scheme of new tetragonal Heusler compounds for spin-transfer torque applications and its experimental realization. *Advanced Materials, 24*(47), 6283-6287.

OPTOELEKTRONİK MALZEMELERDE HOMO/LUMO ENERJİ SEVİYELERİNİN DEĞİŞİMİ

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BATTAL

Muş Alparslan Üniversitesi, Eğitim Fakültesi,
Sınıf Eğitimi ABD, 49100, Muş, Türkiye.
ORCID: 0000-0003-0208-1564

1. GİRİŞ

Son yıllarda insanoğlunun hizmetine sunulan teknolojik ürünlerde katma değeri yüksek optoelektronik malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin; organik ışık yayan diyotların (OLED) kullanıldığı aydınlatma ve ekran teknolojileri (Joo et al., 2020; Zhang et al., 2022), OLED ekranlı saat ve kameralar (Chandel, Sharma, Kaur, Singh, & Kumar, 2022; Volz, 2016; Yang et al., 2021), akıllı gözlükler (Dalvi, Lohakare, Panhalekar, & Mehendale, 2020), kuantum nokta OLED'ler (QD-OLED) (Dayneko et al., 2016), floresans biyotiyoller (Qin, Tong, Chang, & Liang, 2020), metal ve iyon sensörler (Qi et al., 2021; Sutariya, Soni, Gandhi, & Pandya, 2020), ışık yayan hücreler (LEC) (Shen et al., 2022), fotokatalitikler (Bobo, Kuchta, & Vannucci, 2021), ince film halde üretilmiş organik güneş pilleri (Safat Dipta, Schoenlaub, Habibur Rahaman, & Uddin, 2022; Su, Lan, & Wei, 2012), bilgisayar ve cep telefonlarının ana belleklerinde kullanılan mikroişlemciler (Kim et al., 2022), mikro hafıza sistemleri (Casula et al., 2019) ve akıllı ev sistemleri (Rahman, Hossain, Challoo, & Rizkalla, 2022) gibi pek çok uygulamada bu optoelektronik malzemelerin kullanımına rastlanır. Bir taraftan optoelektronik malzemelerin kullanımının yaygınlaşması ilgili teknolojiye ulaşımı kolaylaştırdığı gibi diğer taraftan süregelen rekabeti yakalayabilecek ucuz, verimli ve yüksek pazar potansiyeli olan malzemelerin üretimini gerekli kılmaktadır (Bauri, Choudhary, & Mandal, 2021). Yüksek teknoloji üretiminde kullanılan malzemelerin yüksek iletken, optoelektronik olarak ihtiyaca uygun özellikte, yapısal ve termal olarak kararlı olması beklenir (Song et al., 2012; Wong et al., 2006). Ayrıca bu tür teknolojilerde kullanılacak malzemelerin yapısal, termal, elektriksel ve fotofiziksel (optik ve enerji) özelliklerinin ortaya çıkarılması gerekir (Xu et al., 2015). Özellikle en yüksek dolu moleküler orbitalinin enerjisinin (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitalinin enerjisinin (LUMO) önceden belirlenmesicihazınverim ve mimarisinietkilediği için bu alandaki detaylı araştırmalar değerlidir (Lee & Kim, 2013; Meerheim et al., 2008; Yadav, Dubey, Chen, Liang, & Jou, 2020).

Bu bölümde yerli ve düşük maliyetli olarak sentezlenen yapısında farklı elektron çekici gruplar (formil ve disyanovinil) bulunan karbazol tabanlı ligand **4** ve ligand **5**'in HOMO/LUMO enerji değerleri tarama hızına bağlı olarak siklik voltametri ile detaylıca araştırıldı.

2. METOT VE MATERYALLER

Ligand **4** ve ligand **5**'in HOMO/LUMO enerji seviyelerinin belirlenmesinde faydalanılacak olan elektrokimyasal özellikler CH Instruments 602E siklik voltametri cihazıyla açığa çıkarıldı. Bu çalışmada Sigma-Aldrich firmasından

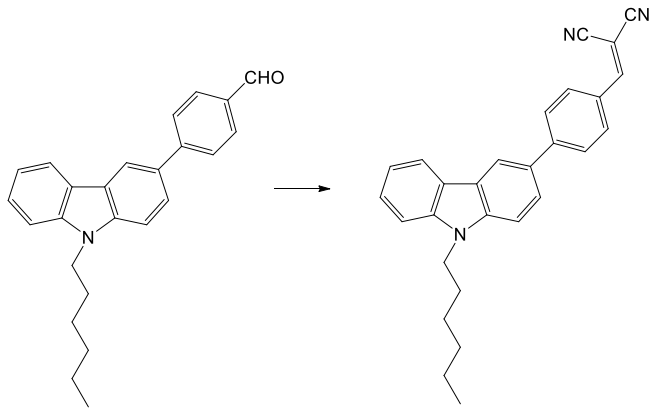
satın alınan tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF6) malzemesi elektrolit olarak seçildi. Çalışma, referans ve karşıt elektrotu olarak sırasıyla platin disk, gümüş tel ve platin tel kullanıldı. Tüm siklik voltametri çalışmalarında dış referans olarak 4,8 eV HOMO enerji değerine sahip olan Ferrosen-Ferrosenyum (Fc/Fc^{+}) redoks çifti kullanıldı. İlgili referansın kalibrasyon çalışmalarında; öncelikle susuz diklorometan içerisinde 0,1 M olarak hazırlanan TBAPF6 elektrolit çözeltisinin kirlilik içermeyen temel siklik voltamogramları elde edildi. Sonrasında elektrolit çözeltisine direkt olarak eklenen az miktardaki Fc/Fc^{+}redoks çiftine ait voltamogram eğrisi elde edildi. Sonuçta referans maddenin beklenildiği şekilde tersinir anodik ve katodik pike sahip yükseltgenme basamağını içermesi ve pikler arası potansiyel değerinin 59 mV seviyelerinde ölçülmesi kalibrasyonun sağlandığını gösterdi. Deneydeki hata kaynaklarının etkisini azaltmak için her ölçüm 3'er defa tekrar edildi.

0,1-1,0 M derişimli olacak şekilde hassas terazi yardımıyla yerli ve düşük maliyetli olarak sentezlenen ligand **4** ve ligand **5**'in gerekli miktarları tartıldı. Daha sonra susuz diklorometan çözücüsü içerisinde yeniden hazırlanan TBAPF6 elektrolit çözeltisi içerisine katıldı. Çözeltinin homojenliği için karışım 3 dk boyunca çalkalandı ve ölçüm öncesi 5 dakika boyunca argon atmosferine maruz bırakılarak degaz edildi. Farklı tarama hızı değerlerinde (25, 64, 100, 144 ve 225 mV/s) ligand **4** ve ligand **5**'in HOMO/LUMO enerji değerlerinin detaylı araştırması yapıldı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kimyasal Yapı

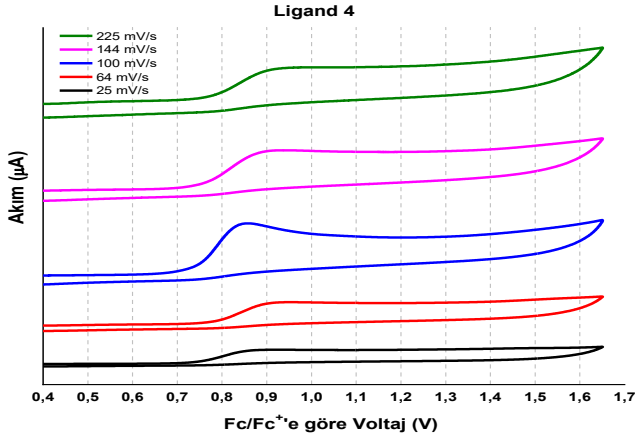
Yerli ve düşük maliyetli olarak sentezlenen karbazol tabanlı 4-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)benzaldehite Ligand **4,** 4-(9'-hekzilkar-bazol-3'-il)benzilidenemalononitrile ise Ligand **5** ismi verildi. Optoelektronik malzemeler, ligand **4** ve ligand **5**'e ait kimyasal yapılar Şema 1'de çizildi. Şema 1'de görüldüğü gibi donör-π-akseptör formunda tasarlanan ligand **4** ve ligand **5** yapısında karbazol donör, fenil grup π ve formil/disyanovinil grup ise akseptör olarak kullanıldı. Ligand **4** ve ligand **5**'in sentezine ait detaylı bilgi literatürde sunuldu (Altinolcek et al., 2021).



Şema 1. Karbazol tabanlı ligand **4** (sol) ve ligand **5**'in (sağ) kimyasal yapıları

3.2. Elektrokimyasal Özellikler

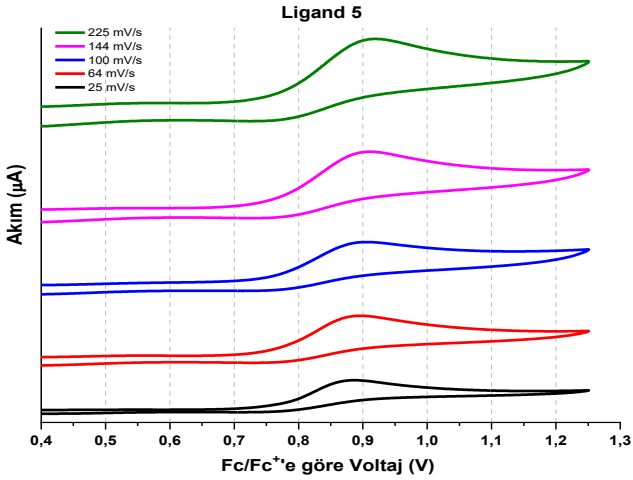
Optoelektronik malzemelerin HOMO/LUMO enerji seviyelerinin tespiti için gerekli olan elektrokimyasal özellikler siklik voltametri cihazıyla elde edilir. Malzemeler elektrokimyasal olarak indirgenme ve/veya yükseltgenme reaksiyonuna maruz kalınca tersinir, yarı-tersinir ve tersinmez olmak üzere üç tür reaksiyon verebilir. Tersinir ve yarı-tersinir reaksiyonlarda hem anodik hem de katodik pik elde edilirken, tersinmez olaylarda genelde tek bir pik oluşur. Bazı tersinmez reaksiyonlarda birbirinden çok uzakta olan iki pik görülebilir. Tersinir reaksiyon veren malzemelerde elektron transferi çok hızlı olurken, tersinmez reaksiyonlu malzemelerde bu transfer cihaz verimini etkileyecek derecede yavaştır ve elektron transferi için yüksek potansiyellere ihtiyaç vardır. Tersinmez reaksiyon şeklinde gerçekleşen indirgenme/yükseltgenme potansiyel değeri, pik akımının sayısal değer aldığı başlangıç potansiyelinden ($E_{baş}^{ind/yük}$) bulunurken, tersinir reaksiyonlarda ise yarım dalga potansiyelinden ($E_{1/2}$) bulunur (Bojang & Wu, 2020; Elgrishi et al., 2018; Espinoza et al., 2019).



Şekil 1. Ligand **4**'ün farklı tarama hızlarında elde edilen siklik voltamogramları

Bu bilgiler temelinde; karbazol tabanlı ligand **4** ve ligand **5**'in elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri ölçüm cihazı ile belirlendi. Oda sıcaklığında ve argon gazı atmosferi şartlarında susuz diklorometan çözücüsü içerisinde farklı tarama hızlarında ligand **4** ve ligand **5** için hem yükseltgenme hem de indirgenme basamakları anodik tersinmez reaksiyon şeklinde meydana geldi. Ligand **4** ve ligand **5**'e ait siklik voltamogramları dış referans Fc/Fc^{+}redoks çiftine göre için Şekil 1 ve Şekil 2'de görüldüğü gibi grafiği çizildi.

Ligand **4** ve ligand **5**'in siklik voltametri ölçümleri sonucu farklı tarama hızında belirlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyel değerleri ise Tablo 1'de verildi. 0,1 V/s tarama hızında yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla ligand **4** için 0,73 V ve -1,64 V iken ligand **5** için 0,75 V ve -1,29 V elde edildi. Yapısında akseptör (elektron çekici) olarak disyanovinil grubun kullanıldığı ligand **5**'in yükseltgenme potansiyeli, formil grubun kullanıldığı ligand **4**'e göre artarken, indirgenme potansiyeli azaldı. Tersinmez reaksiyonlarda beklendiği gibi artan tarama hızına bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenme pik akımının arttığı ve potansiyel değerlerinin az da olsa kaydığı literatüre uygun biçimde görüldü (Bojang & Wu, 2020; Karikalan, Karthik, Chen, & Chen, 2017).



Şekil 2. Ligand **5**'in farklı tarama hızlarında elde edilen siklik voltamogramları

Ayrıca malzemelerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında elde edilen tersinmez katodik ve anodik piklerin yanısıra sırasıyla anodik ve katodik pikin olup olmadığının kontrolü farklı tarama hızına bağlı olarak yapılan siklik voltametri ölçümleriyle sağlandı. Bulgular her iki malzemenin de tersinmez tekli bir pike sahip olduğunu ispatladı.

3.3. HOMO/LUMO Enerji Seviyeleri

Karbazol tabanlı ligand **4** ve ligand **5**'in HOMO/LUMO enerji seviyelerinin tespitinde farklı tarama hızlarında elde edilen indirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerleri kullanıldı. Ligand **4** ve ligand **5**'in HOMO/LUMO enerji seviyeleri; indirgenme ve yükseltgenme pik akımının sayısal değer aldığı başlangıç potansiyeli ($E_{baş}^{ind/yük}$) ile referans olarak kabul edilen Fc/Fc^{+}redoks çiftinin HOMO (4,8 eV) enerjisi değerinin cebirsel toplamından hesaplandı (Eşitlik 1) (Liu et al., 2014; Shafiee, Mat Salleh, & Yahaya, 2011). Elde edilen veriler Tablo 1'de özetlendi.

$$E_{HOMO/LUMO}\,(eV) = -\,(4{,}8 + E_{baş}^{yük/ind}) \qquad \text{(Eşitlik 1)}$$

Tablo 1'deki bulgulardan ligand **4** ve ligand **5**'in 100 mV/s tarama hızında HOMO/LUMO enerji değerlerinin sırasıyla -5,53/-3,16 eV ve -5,55/-3,51 eV olduğu görüldü. OLED verimini etkileyecek biçimde yapısında akseptör (elektron çekici) olarak kullanılan disyanovinil grup ligand **5**'in HOMO enerji

seviyesini formil gruplu olan ligand **4**'e göre vakum seviyesinden uzaklaştırarak yükseltgenme potansiyelini artırdı.

Tablo 1. Ligand **4** ve ligand **5**'in $E_{baş}^{ind}$, $E_{baş}^{yük}$, HOMO/LUMO ve E_g^{elek} değerleri

Ligand 4					
Tarama Hızı (mV/s)	**Tersinmez İndirgenme** $E_{baş}^{ind}$ **(V)**	**Tersinmez Yükseltgenme** $E_{baş}^{yük}$ **(V)**	**LUMO (eV)**	**HOMO (eV)**	E_g^{elek} **(eV)**
25	-1,61	0,70	-3,19	-5,50	2,31
64	-1,62	0,71	-3,18	-5,51	2,33
100	-1,64	0,73	-3,16	-5,53	2,37
144	-1,65	0,74	-3,15	-5,54	2,39
225	-1,66	0,75	-3,14	-5,55	2,41
Ligand 5					
Tarama Hızı (mV/s)	**Tersinmez İndirgenme** $E_{baş}^{ind}$ **(V)**	**Tersinmez Yükseltgenme** $E_{baş}^{yük}$ **(V)**	**LUMO (eV)**	**HOMO (eV)**	E_g^{elek} **(eV)**
25	-1,34	0,72	-3,46	-5,52	2,06
64	-1,35	0,74	-3,45	-5,54	2,09
100	-1,30	0,75	-3,51	-5,55	2,04
144	-1,37	0,77	-3,43	-5,57	2,14
225	-1,40	0,78	-3,40	-5,58	2,18

Diğer taraftan disyanovinil grubun bağlı olduğu ligand **5**'in LUMO enerji seviyesi, formil gruplu ligand **4**'e göre vakumdan daha fazla uzaklaşarak daha çok negatif olmuştur. Tarama hızına göre HOMO enerji seviyeleri ligand **4** ve ligand **5** için neredeyse eşitken, LUMO enerji seviyeleri hem liganddan ligandda hem de tarama hızına göre değişkenlik gösterdi.

Ayrıca HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki yasak enerji bant aralıkları (E_g^{elek}) tarama hızına göre elektriksel olarak Eşitlik 2'ye göre hesaplanıp Tablo 1'de sunuldu.

$$E_g^{elek} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \qquad \text{(Eşitlik 2)}$$

Elde edilen yasak enerji bant aralıklarının elektron çekici aktif grubun formilden disyanovinile (ligand **4**'den ligand **5**'e) değişmesiyle daha uzun dalga boyuna kaydığı görülmüş olup, tarama hızına bağlı olarak enerji değerlerinin arttığı görüldü.

4. SONUÇLAR

Sunulan bu çalışmada, donör-π-akseptör mimarisinde yerli ve düşük maliyetli olarak üretilen karbazol tabanlı ligand **4** ve ligand **5** üzerine araştırmalar yapıldı. Öncelikle başarılı bir biçimde siklik voltametri ile malzemelerin elektrokimyasal özellikleri farklı tarama hızlarına bağlı olarak ölçüldü. Ölçüm sonuçları her iki ligandın anodik tersinmez yükseltgenme ve indirgenme basamağına sahip olduğunu ortaya çıkardı. Tarama hızının değişmesiyle ligand **4** ve ligand **5**'in indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinde kayma görüldü. Daha sonra elde edilen elektrokimyasal verilerden yararlanarak optoelektronik teknolojilerde malzemelerin kullanılabilirliğini gösteren ve kullanılacaksa ne tür bir mimaride dizayn edilebileceğini işaret eden HOMO/LUMO enerji değerleri farklı tarama hızına bağlı olarak hesaplandı. Enerji ölçüm sonuçları tarama hızı arttıkça her iki ligandın HOMO enerji seviyesinin birbirine çok yakın değere sahip olduklarını gösterdi. Ayrıca disyanovinil gruplu ligand **5** için LUMO seviyesinin, formil gruplu ligand **4**'e göre daha düşük seviyelerde olduğu sonucuna ulaşıldı.Elde edilen bulgulardan malzemenin HOMO/LUMO enerji değerleri kadar istenilen renk teknolojisi için enerji bant aralığının da önemli olduğu açığa çıktı. Dolayısıyla yapısında optoelektronik malzemelerin kullanılacağı teknolojilerde son derece etkili olan HOMO/LUMO ve yasak bant aralığı enerji değerlerine uygun cihaz tasarım planlarının yapılması gerektiği sonucuna ulaşıldı.

5. TEŞEKKÜR

Yazar, 2219 kodlu Yurtdışı Doktora Sonrası Araştırma Burs (Burs Numarası:1059B191800354) programı kapsamında bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan TÜBİTAK Başkanlığına teşekkür eder. Ayrıca değerli yardım, yönlendirme ve cesaretlendirmesinden dolayı Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa Tavaslı'ya teşekkür eder. Yine Glasgow Üniversitesi Kimya Okulu'ndan Prof. Dr. Peter J. Skabara'ya minnettardır. Son olarak Glasgow Üniversitesi'nden Dr. Alex Kanibolotsky'a ve Dr. H. Yu'a ve Bursa Uludağ Üniversitesi'nden Dr. N. Altınölçek Gültekin'e yardımlarından dolayı teşekkür eder.

KAYNAKLAR

1. Altinolcek, N., Battal, A., Vardalli, C. N., Tavasli, M., Yu, H. A., Peveler, W. J., & Skabara, P. J. (2021). Carbazole-based D-π-A molecules: Determining the photophysical properties and comparing ICT effects of π-spacer and acceptor groups. *Journal of Molecular Structure, 1239*, 130494. doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130494
2. Bauri, J., Choudhary, R. B., & Mandal, G. (2021). Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review. *Journal of Materials Science, 56*(34), 18837-18866. doi:10.1007/s10853-021-06503-y
3. Bobo, M. V., Kuchta, J. J., & Vannucci, A. K. (2021). Recent advancements in the development of molecular organic photocatalysts. *Organic & Biomolecular Chemistry, 19*(22), 4816-4834. doi:10.1039/D1OB00396H
4. Bojang, A. A., & Wu, H. S. (2020). Characterization of Electrode Performance in Enzymatic Biofuel Cells Using Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Catalysts, 10*(7), 782. Retrieved from https://www.mdpi.com/2073-4344/10/7/782
5. Casula, G., Busby, Y., Franquet, A., Spampinato, V., Houssiau, L., Bonfiglio, A., & Cosseddu, P. (2019). A flexible organic memory device with a clearly disclosed resistive switching mechanism. *Organic Electronics, 64*, 209-215. doi:https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.10.018
6. Chandel, R. S., Sharma, S., Kaur, S., Singh, S., & Kumar, R. (2022). Smart watches: A review of evolution in bio-medical sector. *Materials Today: Proceedings, 50*, 1053-1066. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.460
7. Dalvi, N. G., Lohakare, R., Panhalekar, P., & Mehendale, A. S. (2020). *Smart Glass using Organic Light Emitting Diode: An Intelligent Head-Mounted Device*.
8. Dayneko, S., Lypenko, D., Linkov, P., Sannikova, N., Samokhvalov, P., Nikitenko, V., & Chistyakov, A. (2016). Application of CdSe/ZnS/CdS/ZnS Core–multishell Quantum Dots to Modern OLED Technology. *Materials Today: Proceedings, 3*(2), 211-215. doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.059
9. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's

Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education, 95*(2), 197-206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361

10. Espinoza, E. M., Clark, J. A., Soliman, J., Derr, J. B., Morales, M., & Vullev, V. I. (2019). Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails. *Journal of the Electrochemical Society, 166*(5), H3175-H3187. doi:10.1149/2.0241905jes
11. Joo, W.-J., Kyoung, J., Esfandyarpour, M., Lee, S.-H., Koo, H., Song, S., . . . Brongersma, M. L. (2020). Metasurface-driven OLED displays beyond 10,000 pixels per inch. *Science, 370*(6515), 459-463. doi:doi:10.1126/science.abc8530
12. Karikalan, N., Karthik, R., Chen, S.-M., & Chen, H.-A. (2017). A voltammetric determination of caffeic acid in red wines based on the nitrogen doped carbon modified glassy carbon electrode. *Scientific Reports, 7*(1), 45924. doi:10.1038/srep45924
13. Kim, M.-J., Ham, D. S., Park, H., Lim, K.-G., Lee, H. S., Lee, S., . . . Kang, B. (2022). Pulsed gate voltage measurement for charge mobility extraction of organic transistors. *Organic Electronics, 110*, 106631. doi:https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106631
14. Lee, J.-H., & Kim, J.-J. (2013). Electron injection and transport for high-performance inverted organic light-emitting diodes. *Journal of Information Display, 14*(1), 39-48. doi:10.1080/15980316.2013.779324
15. Liu, H., Bo, R., Liu, H., Li, N., Xu, Q., Li, H., . . . Wang, L. (2014). Study of the influences of molecular planarity and aluminum evaporation rate on the performances of electrical memory devices. *Journal of Materials Chemistry C, 2*(28), 5709-5716. doi:10.1039/C4TC00311J
16. Meerheim, R., Scholz, S., Olthof, S., Schwartz, G., Reineke, S., Walzer, K., & Leo, K. (2008). Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics, 104*(1), 014510. doi:10.1063/1.2951960
17. Qi, C.-X., Xu, Y.-B., Li, H., Chen, X.-B., Xu, L., & Liu, B. (2021). A highly sensitive and selective turn-off fluorescence sensor for Fe3+ detection based on a terbium metal-organic framework. *Journal of Solid State Chemistry, 294*, 121835. doi:https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121835
18. Qin, X., Tong, Q., Chang, M., & Liang, S. (2020). A hydrophilic polymer-based bifunctional nanosensor for sequential fluorescence

sensing of Cu2+ and biothiols and constructing molecular logic gate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 402*, 112792. doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112792

19. Rahman, M. M., Hossain, G., Challoo, R., & Rizkalla, M. (2022). iRestroom : A smart restroom cyberinfrastructure for elderly people. *Internet of Things, 19*, 100573. doi:https://doi.org/10.1016/j.iot.2022.100573
20. Safat Dipta, S., Schoenlaub, J., Habibur Rahaman, M., & Uddin, A. (2022). Estimating the potential for semitransparent organic solar cells in agrophotovoltaic greenhouses. *Applied Energy, 328*, 120208. doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120208
21. Shafiee, A., Mat Salleh, M., & Yahaya, M. (2011). Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through Voltametry Characterization. *Sains Malaysiana, 40*, 173-176.
22. Shen, H.-L., Hsiao, P.-W., Yi, R.-H., Su, Y.-H., Chen, Y., Lu, C.-W., & Su, H.-C. (2022). Purely organic pyridium-based materials with thermally activated delayed fluorescence for orange-red light-emitting electrochemical cells. *Dyes and Pigments, 203*, 110346. doi:https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110346
23. Song, M., Park, J. S., Gal, Y.-S., Kang, S., Lee, J. Y., Lee, J. W., & Jin, S.-H. (2012). Homologous Series of Phenylquinoline-Carbazole Main Ligand Based On Red-Emitting Iridium(III) Complexes for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry C, 116*(13), 7526-7533. doi:10.1021/jp2101094
24. Su, Y.-W., Lan, S.-C., & Wei, K.-H. (2012). Organic photovoltaics. *Materials Today, 15*(12), 554-562. doi:https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70013-0
25. Sutariya, P. G., Soni, H., Gandhi, S. A., & Pandya, A. (2020). Turn on fluorescence strip based sensor for recognition of Sr2+ and CN− via lowerrim substituted calix[4]arene and its computational investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 238*, 118456. doi:https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118456
26. Volz, D. (2016). Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays. *Journal of Photonics for Energy, 6*(2), 020901-020901. doi:10.1117/1.jpe.6.020901

27. Wong, W.-Y., Ho, C.-L., Gao, Z.-Q., Mi, B.-X., Chen, C.-H., Cheah, K.-W., & Lin, Z. (2006). Multifunctional Iridium Complexes Based on Carbazole Modules as Highly Efficient Electrophosphors. *Angewandte Chemie International Edition, 45*(46), 7800-7803. doi:10.1002/anie.200602906
28. Xu, L., Zhao, Y., Long, G., Wang, Y., Zhao, J., Li, D. s., . . . Zhang, Q. (2015). Synthesis, structure, physical properties and OLED application of pyrazine–triphenylamine fused conjugated compounds. *RSC Advances, 5*, 63080-63086.
29. Yadav, R. A. K., Dubey, D. K., Chen, S.-Z., Liang, T.-W., & Jou, J.-H. (2020). Role of Molecular Orbital Energy Levels in OLED Performance. *Scientific Reports, 10*(1), 9915. doi:10.1038/s41598-020-66946-2
30. Yang, J., Shen, F., Wang, T., Luo, M., Li, N., & Que, S. (2021). Effect of smart phone cameras on color-based prediction of soil organic matter content. *Geoderma, 402*, 115365. doi:https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115365
31. Zhang, K., Zhou, T., Cao, Q., Ge, F., Xu, H., Chu, J., . . . Zhang, T. (2022). Thermally activated delayed fluorescence dendrimers with AIE property and functional dendrons for high-efficiency solution-processed white OLEDs. *Organic Electronics*, 106687. doi:https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106687

BAZI ENDEMİK ONOPORDUM L. TÜRLERİNİN TOHUM BOYUTU VARYASYONLARININ FİZİKSEL ÖLÇÜMLERLE KARŞILAŞTIRILMASI*

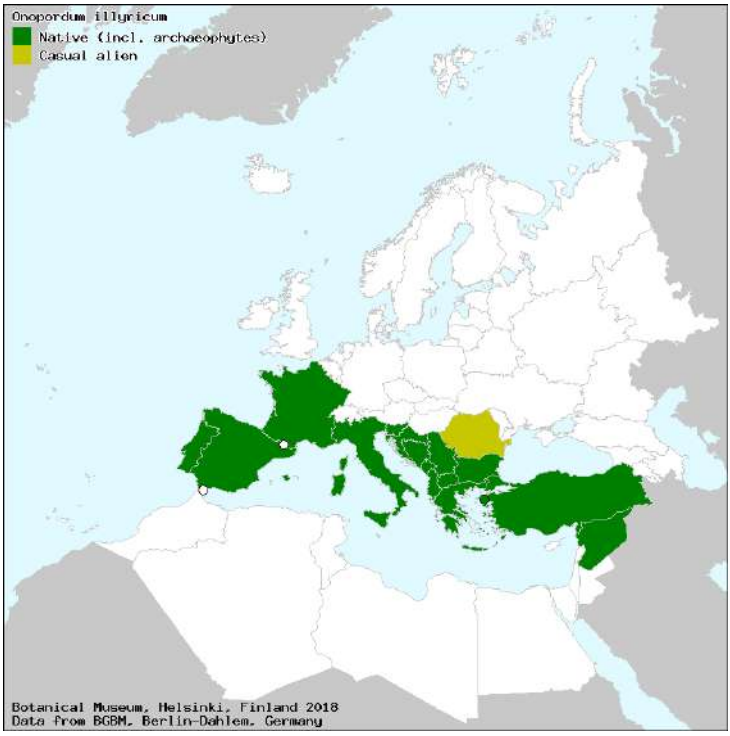
Can Yılmaz[1] , Süleyman Mesut Pınar[2]
Hüseyin Eroğlu[3], Metin Konuş[4]

**Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FBA-2018-5701 kodlu proje ile desteklenmiştir.*
[1]Dr. Öğr. Üyesi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, ORCID: 0000-0002-0028-6614, cyilmaz@yyu.edu.tr
[2]Doç. Dr., Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, ORCID: 0000-0002-1774-7704
[3]Araş. Gör. Dr., Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, ORCID: 0000-0001-9171-5607
[4] Doç. Dr., Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, ORCID: 0000-0002-9953-1375

1. Giriş

1.1. *Onopordum* L. tür tanımı, yayılımı ve özellikleri

Onopordum L. cinsinin yeryüzünde, çoğunluğu Batı ve Orta Asya, Avrupa'nın özellikle Akdeniz'e kıyısı olan ülkeleri ile Kuzey Afrika ve Kanarya Adaları olmak üzere, günümüzde yaklaşık 60 türü bulunmaktadır (Pınar, 2013) (Şekil 1).



Şekil 1.*Onopordum* türlerinin Dünya'daki yayılışı. ('The Euro+Med Plantbase Project', n.d.) (https://www.emplantbase.org, son erişim tarihi: 15.11.2022)

Türkiye'de *Onopordum* cinsine ait 25 tür ve 2 alttür olmak üzere toplam 26 takson belirlenmiştir. Bu 26 taksondan 7'si Türkiye için endemik olup, endemizim oranı % 27'dir (Pınar, 2013; Pınar ve Behçet, 2014a,b; Pınar ve Eroğlu, 2017; Pınar ve ark., 2018; Pınar ve Eroğlu 2019; Eroğlu, 2021).

Onopordum L. Asteraceae (Compositae) ailesine ait ilginç bir cinstir ve bu sınıfın türleri, gıda olarak ve çeşitli ülkelerin genel tıbbında kullanılmaktadır. Papatyagiller familyasından; 30-200 cm boylarında, dik, güçlü ve dikenli gövdeli, yoğun veya seyrek örümcek ağımsı tüylere sahip olan, geniş dallanma gösteren, yaprakları tabanda rozet, yukarıda almaşık dizilişli, dişli ve dikenli

kenarlı, alt yüzleri genellikle pamuksu, sivri mızraksı yaprakları olan; Haziran-Ağustos aylarında, 2-2.5 cm çapında kömeçler halinde (Kapitulum) leylak rengi çiçekler açan, beyazımsı kazık köklü, iki yıllık, otsu bir bitkidir.

Onopordum cinsinin yeryüzünde çoğunluğu Batı ve Orta Asya, Avrupa'nın özellikle Akdeniz'e kıyısı olan ülkeleri, Kuzey Afrika ve Kanarya Adaları olmak üzere günümüzde yaklaşık 60 türü bulunmaktadır(Anderberg et al., 2007). *Onopordum* cinsi üyeleri genellikle ruderal alanlarda, yol kenarlarında, kurak taşlık alanlarda, step alanlarda, tarla içi ve kenarlarında, az olarak da korunmuş alanlar ile dağlık bölgelerde yayılış göstermektedir. Ülkemizde farklı bölgelerde farklı isimlendirilen *Onopordum* cinsi taksonlarına; at dikeni (Daday-Kastamonu), galagan, kalagan (Erciş-Van), kaluğan (Kızılcahamam-Ankara), boğa dikeni, deve dikeni, gengel, eşek helvası, eşek kömürdeği, eşekközlemesi, kangal, kangal dikeni, eşek dikeni, sıyırma,sıyırma dikeni, sıyırtma gibi isimler verilmiştir(Baytop, 2007; Güner, 2012; Pınar, 2013). Dünya'da ise Scotch thistle (İskoç dikeni), cotton thistle (pamuklu diken), heraldic thistle (hanedan dikeni), wooly thistle (yünlü diken), taurian thistle (boğa dikeni), giant thistle (dev diken) gibi değişik isimlerle adlandırılmaktadır('Onopordum acanthium L. GRIN-Global', n.d.)

1.2. *Onopordum* L. tohum özellikleri ve tohum temelli taksonomi

Bitkinin çiçekleri gibi diğer bölümleri ile karşılaştırıldığında tohumların yüzey özellikleri çevreden daha az etkilenir ve bu nedenle daha kararlı ve korunmuş durumdadır; çünkü döllenmeden meyvelerin olgunlaşmasına kadar, tohum nispeten bağımsız bir muhafaza içinde gelişir.Tohum mikromorfolojisinin sınıflandırma için önemi uzun zamandır bilinmektedir (Hooker & Thomson, 1861); günümüzde halen türlerin sınıflandırılması ve türler arası ilişkilerin daha iyi anlaşılması için değerli bilgiler ve güvenilir kanıtlar sağlayabilmektedir(Cain, Hutson, & Wallin, 1998; Chen, Akiyama, & Ohba, 2007; Song et al., 2022; Xiu-Zhen et al., 2013).

Tohum morfolojisini tanımlayan özellikler, evrim boyunca (homoplazi) bağımsız olarak ayrı soylarda görünebilir (Hoseini, Ghahremaninejad, Assadi, & Edalatiyan, 2017). Bu, taksonomide morfolojinin uygulanmasını engellemektedir. Buna karşılık, sinapomorfi, ortak fenotip ve taksonomik konum arasındaki ilişkiyi doğrulayan ortak ataları ile kardeş taksonlar tarafından paylaşılan özelliklere atıfta bulunur(Rodríguez-Lorenzo et al., 2022). Bu bağlamda, morfolojide geleneksel olarak kullanılan ölçümlerin tohum biçim ve büyüklüğü açısından yeniden ele alınması, tohum şeklinin ve taksonomi ile ilgili özelliklerin tanımlanmasına yardımcı olabilir.

Tohum büyüklüğü, ekonomik açıdan olduğu kadar, dağılma, çimlenme, fidelerin hayatta kalması ve bitkilerin genel üreme başarısı mekanizmalarıyla da ilgili önemli bir yaşam öyküsü özelliğidir.Yetişkin bitkinin boyutunun yanı sıra, tohum kütlesi de hayatta kalmayı, üreme ömrünü ve dağılımını etkilemektedir. Bu yaşam öyküsü özellikleri, soyların çeşitlenmesinin veya yok olmasının nihai belirleyicileri olan adaptasyona ve uyum sağlamaya katkıda bulunur(Igea, Miller, Papadopulos, & Tanentzap, 2017).

Tohum boyutlarını konu edinen bazı makroevrimsel (Beaulieu et al., 2007; Moles et al., 2005)ve mikroevrimsel(Go´mez & Go´mez, 2004; Halpern, 2005)çalışmalar mevcuttur; ancak değişken büyüklükteki tohumlara sahip nispeten az sayıda taksonomik grup tanımlanmış ve türler ve/veya cinsler arasında orta düzeyde incelenmiştir.Tohum boyutunun en yakın taksonlar arasında korunup korunmadığı veya bunun yalnızca o düzeyde yeterince belgelenmemiş bir özellik olup olmadığı açık değildir(Cardinal-Mcteague, Wurdack, Sigel, & Gillespie, 2019). Bu çalışmada yakından ilişkili türler arasında tohum boyutu varyasyonunun nasıl geliştiğini anlamak için, nispeten küçük boyutlu bir cins olarak *Onopordum* seçilmiştir.

Bu çalışma kapsamında Türkiye'de 26taksonla temsil edilen *Onopordum* cinsine ait taksonlardan 7 tanesinin tohumları Türkiye Florası'ndaki ve değişik floristik çalışmalardaki kayıtlarda belirtilen lokalitelerden toplanmıştır. Örneklerin özellikle tip lokalitelerinden toplanmasına özen gösterilmiştir. Tip lokalitelerinde bulunamayanlar ise tip lokalitesine en yakın yerlerden toplanmıştır.

2. Yöntem

Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı bölgelerinde yayılış gösteren *Onopordum* cinsine ait 7 farklı taksonun doğal yaşam alanlarından toplanan örneklerin tohumları araştırma materyalini oluşturmaktadır. Çalışmaya konu olan taksonlardan *Onopordum bracteatum* Burdur ili Ağlasun çevresinde, *O. canum* Şanlıurfa'nın Birecik ilçesi Halfeti çevresinde, *O. heteracanthum* Van ili Gürpınar ilçesi çevresinde, *O. majorii* Muğla ili Yatağan ilçesi çevresinde, *O. myriacanthum* subsp. *myriacanthum* Manisa ili Turgutlu ilçesi çevresinde, *O. rhodense* Antalya ili Kaş ilçesi Kekova köyü çevresinde ve *O. sirsangense* Van ili Çatak ilçesi Bilgi köyü çevresinde yayılış gösterdikleri doğal habitatlarından toplanmıştır (Şekil 2).

Şekil 2. Örneklerin toplandığı lokasyonlar(‘Google Earth’, n.d.)

Toplanan tohumların alındığı bitkilerin teşhisleri Türkiye Florasına göre yapılmıştır (Matthews, Kupicha, & Parris, 1975). Taksonlara ait tohum örneklerinin toplanması amacıyla, özellikle bu cinse ait türlerin tohum çıkış dönemlerinde yayılış gösterdikleri yukarıda belirtilen illerde arazi çalışmaları yapılmıştır.

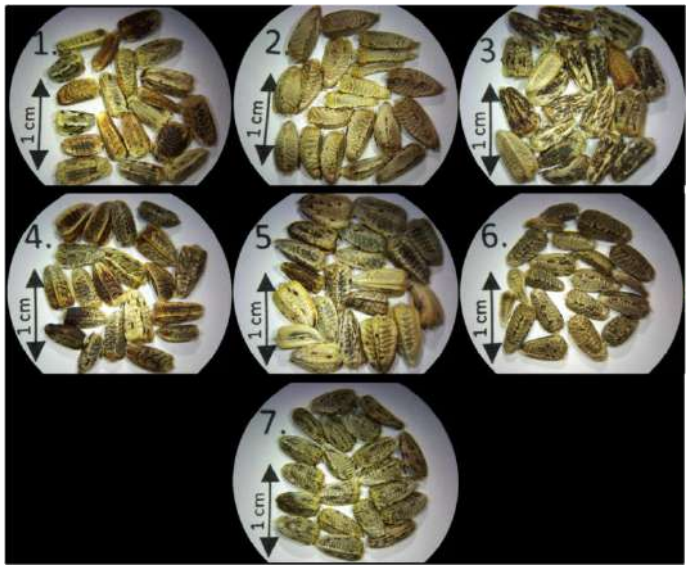
Toplanan tohum örneklerinin ortalama boy ve ortalama ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Tohumlar istatistiksel olarak anlamlı gruplar halinde örneklenmiştir ve bir hassas teraziile ortalama ağırlıkları ölçülmüştür. Beyaz arkaplan üzerine çekilen tohum fotoğrafları, ImageJ açık kaynak yazılımı ile analiz edilmiştir. Bu amaçla Leica EZ4 Stereomikroskop ve özel kamera aparatı kullanılmıştır. Bu ölçümler her türden rastgele seçilen 20 tohum için tamamlanmış ve mümkün olduğu durumlarda tür içi ve türler arası standart sapma değerleri hesaplanarak grafikleri oluşturulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

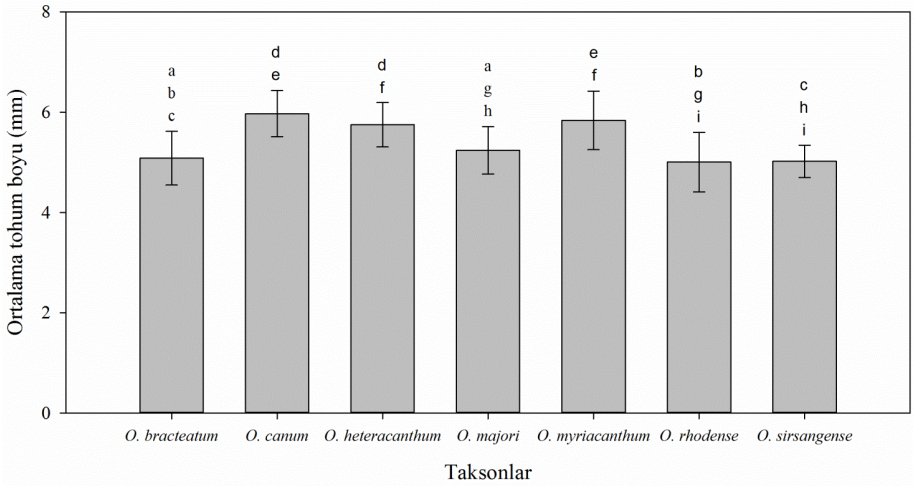
Belirgin anatomik ve morfolojik karakterleri laboratuvar ortamında yeniden incelenerek tür tanımlaması sonlandırılmıştır; ve ilgisiz örnekler çıkarıldı. Tohumlar toplanarak kuru, serin ve karanlık ortamda saklanmıştır.

Örneklerden rastgele ve homojen olarak seçilen yirmi tohumun mikroskop görüntüleri alınmıştır (Şekil 3). Bu amaçla Leica EZ4 Stereomikroskop ve özel kamera aparatı kullanılmıştır. Bu görüntüler, tohum boyutlarını hesaplamak için kullanılan ImageJ (NIH tarafından Java'da Görüntü İşleme ve Analiz) yazılımıyla işlenmiştir. Yazılımın gerekli modülleri ve eklentileri yüklendikten

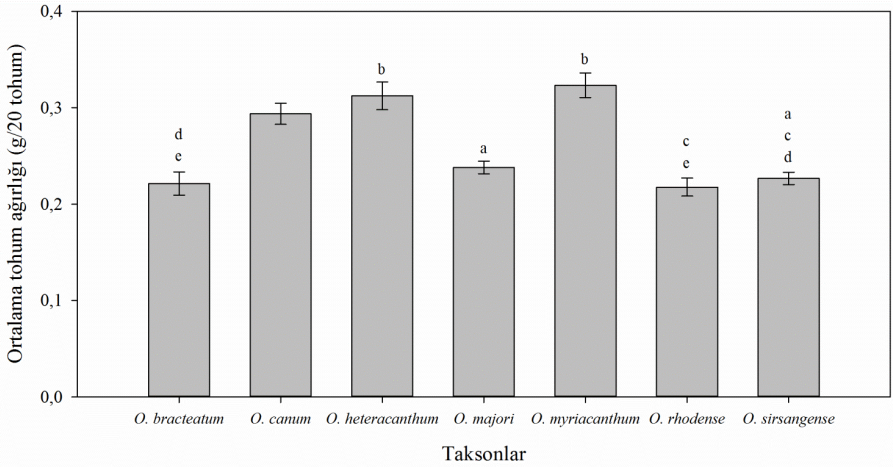
sonra, görüntülerdeki ölçek kullanılarak yirmi tohumun her birinin boyutları ölçülmüş ve her tür için ortalama tohum boyutu hesaplanmıştır (Şekil 4).



Şekil 3. *Onopordum* taksonlarından alınan tohum örneklerinin stereomikroskop görüntüleri. (1) *O. bracteatum*, (2) *O. canum*, (3) *O. heteracanthum*, (4) *O. majori* (5) *O. myriacanthum*, (6) *O. rhodense*, (7) *O. Sirsangense*



Şekil 4. Yedi farklı *Onopordum* taksonuna ait tohumların ortalama boylarının karşılaştırılması. Hata çubukları ± Standart Sapmayı (SD) gösterir. Aynı harfli ortalamalar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark yoktur ($p<0.05$).



Şekil 5. Yedi farklı *Onopordum* taksonuna ait tohumların ortalama ağırlıklarının karşılaştırılması. Hata çubukları ± Standart Sapmayı (SD) gösterir. Aynı harfli ortalamalar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark yoktur ($p<0.05$).

Toplanan örneklerden 20 tohum homojen olarak seçilmiş ve ağırlıkları hassas terazide üç tekrarlı olarak ölçülmüştür. Bu işlem 3 kez daha tekrarlanarak her bir tür için yirmi tane ağırlığını içeren 9 set veri elde edilmiştir (Şekil 5).

İstatistiksel analizler SigmaPlot.13 lisanslı yazılım kullanılarak yapılmıştır. Deney gruplarının karşılaştırılmasında, birden fazla grubun karşılaştırılmasında One Way ANOVA testi ve uzantıları (Holm-Šídák, Dunn's ve Tukey's); ve yazılımın önerdiği diğer durumlarda Mann-Whitney U kullanılmıştır. Grupları karşılaştırmak içinbağımlı örneklem t testi uygulanmıştır. 0.05'ten küçük bir p değeri istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

4. Sonuç ve değerlendirme

Tohum boy ve ağırlık ölçülerine göre *O. bracteatum*, *O. majori*, *O. rhodense* ve *O. sirsangense* kendi aralarında gruplandırılabilirken, *O. canum*, *O. heteracanthum* ve *O. myriacanthum* ayrı bir grup olarak değerlendirilebilir. Bu iki grup arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunurken, tohumlarının ortalama boy ve ağırlıkları açısından grup içindeki türlerin ayrımı istatistiksel olarak anlamlı değildir. Ayrıca bitkilerin yetiştiği iklim koşulları başta olmak üzere çevresel faktörler de dikkate alındığında depolanabilecek endosperm miktarı dönemler arasında değişkenlik gösterebilmekte, bu da tür tayininde basit fiziksel parametrelerin güvenilirliğini sorgulatmaktadır.

Teşekkürler: Yazarlar çalışmaya FBA-2018-5701 kodlu proje ile destek veren Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerini sunar.

Kaynakça

1.Anderberg, A. A., Baldwin, B. G., Bayer, R. G., Breitwieser, J., Jeffrey, C., Dillon, M. O., … Watson, L. E. (2007). Compositae. Flowering Plants • Eudicots, 61–588. https://doi.org/10.1007/978-3-540-31051-8_7

2.Baytop, T. (2007). A dictionary of vernacular names of wild plants of Turkey. https://books.google.com/books/about/Türkçe_bitki_adları_sözlüğü.html?id=fd7aAAAAMAAJ adresinden derlenmiştir

3.Beaulieu, J. M., Moles, A. T., Leitch, I. J., Bennett, M. D., Dickie, J. B., & Knight, C. A. (2007). Correlated evolution of genome size and seed mass. New Phytologist, 173(2), 422–437. https://doi.org/10.1111/J.1469-8137.2006.01919.X

4.Cain, D., Hutson, S. M., & Wallin, R. (1998). Warfarin resistance is associated with a protein component of the vitamin K 2,3-epoxide reductase enzyme complex in rat liver. Thrombosis and Haemostasis, 80(1), 128–33. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9684798

5.Cardinal-Mcteague, W. M., Wurdack, K. J., Sigel, E. M., & Gillespie, L. J. (2019). Seed size evolution and biogeography of Plukenetia (Euphorbiaceae), a pantropical genus with traditionally cultivated oilseed species. BMC Evolutionary Biology 2019 19:1, 19(1), 1–23. https://doi.org/10.1186/S12862-018-1308-9

6.Chen, Y. L., Akiyama, S., & Ohba, H. (2007). Balsaminaceae. Flora of China, 12, 43–113.

7. Eroğlu, H. (2021). Türkiye Florası'na Yeni Bir Kayıt: *Onopordum blancheanum* (Eig) Danin (Asteraceae: Cardueae), Bağbahçe Bilim Dergisi, 8(3), 21–29.

8.Go´mez, J. M., & Go´mez, G. (2004). Bigger is notalwaysbetter: conflictingselectivepressuresonseedsizein*Quercus* ILEX. Evolution, 58(1), 71–80. https://doi.org/10.1111/J.0014-3820.2004.TB01574.X

9.Google Earth. (n.d.). 18 November 2022'de https://earth.google.com/web/ adresinden derlenmiştir

10.Güner, A. (2012). Türkiye Bitkileri Listesi: (Damarlı Bitkiler). ANG Vaktı. https://books.google.com.tr/books?id=5Cu3AQAACAAJ 18 November 2022'deadresinden derlenmiştir

11.Halpern, S. L. (2005). Sources and consequences of seed size variation in Lupinus perennis (Fabaceae): adaptive and non-adaptive hypotheses. American Journal of Botany, 92(2), 205–213. https://doi.org/10.3732/AJB.92.2.205

12. Hooker, J. D., & Thomson, T. (1861). Præcursores ad Floram Indicam. Journal of the Proceedings of the Linnean Society of London. Botany, 5(19), 128–156. https://doi.org/10.1111/J.1095-8312.1861.TB01344.X
13. Hoseini, E., Ghahremaninejad, F., Assadi, M., & Edalatiyan, M. N. (2017). Seed micromorphology and its implication in subgeneric classification of Silene (Caryophyllaceae, Sileneae). Flora, 228, 31–38. https://doi.org/10.1016/J.FLORA.2017.01.006
14. Igea, J., Miller, E. F., Papadopulos, A. S. T., & Tanentzap, A. J. (2017). Seed size and its rate of evolution correlate with species diversification across angiosperms. PLOS Biology, 15(7), e2002792. https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PBIO.2002792
15. Matthews, V. A., Kupicha, F. K., & Parris, B. S. (1975). Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Volume 5. (P.H. DAVIS,Ed.) (Vol. 5). Edinburgh University Press. 18 November 2022'dehttp://www.jstor.org/stable/10.3366/j.ctvxcrgzm adresinden derlenmiştir
16. Moles, A. T., Ackerly, D. D., Webb, C. O., Twiddle, J. C., Dickie, J. B., & Westoby, M. (2005). A brief history of seed size. Science, 307(5709), 576–580. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1104863/SUPPL_FILE/MOLES-SOM.PDF
17. *Onopordum acanthium* L. GRIN-Global. (n.d.). 18 November 2022'dehttp://tn-grin.nat.tn/gringlobal/taxon/taxonomydetail?id=104466 adresinden derlenmiştir.
18. Pınar, S.M. (2013). Türkiye'de Yayılış Gösteren *Onopordum* L. (Asteraceae) Cinsi Taksonları Üzerine Morfolojik,Palinolojik, Karyolojik, Moleküler Ve Ekolojik Araştırmalar (Yayınlanmamış Doktora Tezi). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
19. Pınar, S.M. ve Behçet, L. (2014a). *Onopordum hasankeyfense* (Asteraceae), a new species from south-eastern Turkey. Turk J Bot 38: 226–233. https://doi.org/10.3906/bot-1303-56
20. Pınar, S.M. ve Behçet, L. (2014b). *Onopordum myriacanthum* subsp. arachnoideum comb. & stat. nov. (Asteraceae: Cardueae). Bangl J Plant Taxon 21: 139–145.
21. Pınar, S.M. ve Eroğlu, H. (2017). First Turkish record of a species from family Asteraceae (Compositae):*Onopordum carduiforme* Boiss. Bitlis Eren Univ J Sci & Technol 7: 12–15.

22. Pınar, S.M., Fidan, M., Behçet, L. ve Eroğlu, H. (2018). A new record for the Flora of Turkey: *Onopordum cinereum*Grossh. (Asteraceae). Erzincan Üniv. Fen Bilim. Enst. Derg. 1: 85–91.
23. Pınar, S.M. ve Eroğlu, H. (2019). *Onopordum nezaketianum* sp. nov. (Asteraceae: Cardueae): a new species fromCentral Anatolia, Turkey. Turk J Bot 43: 126–134. https://doi.org/10.3906/bot-1710-24
24. Rodríguez-Lorenzo, J. J. ;, Juan, J. L. ;, Tocino, A. ;, Janousek, Á. ;, Cervantes, B. ;, Martín-Gómez, J. J., … Cervantes, E. (2022). Seed Morphological Properties Related to Taxonomy in Silene L. Species. Taxonomy 2022, Vol. 2, Pages 298-323, 2(3), 298–323. https://doi.org/10.3390/TAXONOMY2030024
25. Song, Y. X., Peng, S., Mutie, F. M., Jiang, H., Ren, J., Cong, Y. Y., & Hu, G. W. (2022). Evolution and Taxonomic Significance of Seed Micromorphology in Impatiens (Balsaminaceae). Frontiers in Plant Science, 13, 215. https://doi.org/10.3389/FPLS.2022.835943/BIBTEX
26. The Euro+Med Plantbase Project. (n.d.). 15 Kasım 2022 tarihinde http://ww2.bgbm.org/EuroPlusMed/PTaxon-Detail.asp?NameCache=Onopordum illyricum&PTRefFk=7000000 adresinden derlenmiştir
27. Xiu-Zhen, C. A. I., Ren-Yuan, Y. I., Yuan-Hong, Z., Yi-Yan, C., Ren-Ping, K., & Ke-Ming, L. I. U. (2013). Seed coat micromorphology characteristics of Impatiens L. and its systematic significance. Acta Horticulturae Sinica, 40(7), 1337.

C15 TİPİ LAVES FAZ DyIr2 BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abdullah Candan[1] , Doç. Dr. Cihan Kürkçü[2]

[1]Doç. Dr., Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi,
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü,
0000-0003-4807-3017
[2]Doç. Dr., Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi,
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Elektronik ve Otomasyon Bölümü,
0000-0003-3597-1950

GİRİŞ

Laves faz ailesi, çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve manyetik özellikler sergileyen en eski kristal ailesinden birisidir. Bu bileşikler, yüksek sürünme direnci, yüksek erime noktası, yüksek mukavemet ve kırılma direnci, iyi korozyon ve oksidasyon gibi üstün özelliklerinden dolayı teknolojide birçok uygulama alanına sahiptir(Rahaman & Rahman, 2018; Yakoubi, Baraka, & Bouhafs, 2012). Ayrıca kalıcı mıknatıslar, manyeto-optik kayıt ve manyeto-akustik malzemeler gibi çeşitli uygulama potansiyelleri göz önüne alındığında yeni teknolojik malzemelerin üretilmesini de olanak sağlarlar(Murad, Ali, & Idrees, 2022). Bu nedenle, Laves fazlı ikili bileşikler, geniş uygulama alanları ve ilgi çekici fiziksel özelliklerinden dolayı son yıllarda deneysel ve teoriksel açıdan yoğun bir şekilde araştırılmıştır. $TiCr_2$ ve $TiCo_2$ Laves fazlarının kristolografisi elektron mikroskobu kullanılarak deneysel olarak çalışıldı(Allen, Delavignette, & Amelinckx, 1972).C15 Laves faz bileşiği $NbCr_2$'nin deneysel elastik sabitleri manyetik rezonans spektroskopi tekniği ile tespit edilmiştir(Chu, He, Thoma, & Mitchell, 1995).Diğer taraftan, bu yıl içerisinde yapılan teorik bir çalışmada Laves fazlı birçok bileşiğin işlevsel ve yapısal uygulamalarının yanı sıra bu tipmalzemelerin stabilite ve diğer özellikleri detaylı olarak rapor edilmiştir(Stein &Leineweber, 2021).Nadir toprak bazlı $RENi_2$ (RE= Dy, Ho and Er) Laves fazı bileşiklerinin termoelektrik özelliklerinin yanısıra $YbRh_2$bileşiğinin elektronik, yapısal ve elastik özellikleriyoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı yöntemler kullanılarakaraştırıldı (Pawar, Aynyas, & Sanyal, 2018; H. Pawar, M. Shugani, M. Aynyas, & S. P. Sanyal, 2018).

Özellikle Ir tabanlı AB_2 tipi Laves faz bileşikleri yüksek sürünme dayanımı, yüksek sürünme sünekliği ve termal stabilite gibi sıradan metallerden üstün olan mükemmel fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi görmektedir(Deutz, Brom, Huiskamp, de Jongh, & Buschow, 1989; Guo & Kleppa, 1995; Koshinuma et al., 2022; H. Pawar, M. Shugani, M. Aynyas, & S. Sanyal, 2018; Pöttgen et al., 1999).X-ışını toz kırınım metodu ile $EuIr_2$'nin kristal yapısı hakkında çok detaylı bilgiler rapor edilmiştir (Pöttgen et al., 1999). Tek kristal X-ışını verilerine dayanarak Laves fazlı $EuIr_2$'nin kristal yapısı doğrulanmıştır. WIEN2k kodu ile genelleştirilmiş eğim yaklaşımı dahilinde tam potansiyel doğrusallığı artırılmış düzlem dalga yöntemi kullanılarak $REIr_2$ (RE = La ve Ce) Laves fazlı intermetalik bileşiklerin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerirapor edilmiştir(Shrivastava, Fatima, & Sanyal, 2016).Benzer bir çalışmada $RERu_2$ (RE = Pr ve Nd) Laves fazlı intermetalik bileşiklerinin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerini ortaya çıkarmak için yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı tam potansiyel doğrusallığı artırılmış

düzlem dalga ilk prensip hesaplamaları rapor edilmiştir (Shrivastava & Sanyal, 2016). Diğer taraftan $DyIr_2$ bileşiğinin de bulunduğu Laves fazlı bir dizi bileşiğin oluşum entalpisini sistematik olarak derlenmiştir(Zhu, Liu, Pike, & Liaw, 2002). Söz konusu çalışmada Laves fazlarının stabilitesi ve bağ özellikleri, oluşum entalpi değerleri dikkate alınarak tartışılmıştır.

Bildiğimiz kadarıyla, literatürde Laves fazlı $DyIr_2$ bileşiğinin fiziksel özelliklerine ilişkin detaylı bir teorik ve deneysel çalışma bulunmamaktadır. Bu bağlamda çalışmanın temel amacı, ikili Laves fazlı kübik $DyIr_2$ bileşiğinin yapısal, elektronik ve mekanik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemiyle detaylı olarak araştırılmasıdır. Elde edilen sonuçlarımızdeneysel araştırmacıların bu tür bileşikler hakkında daha fazla çalışma yapmaları için kılavuz görevi görecektir.

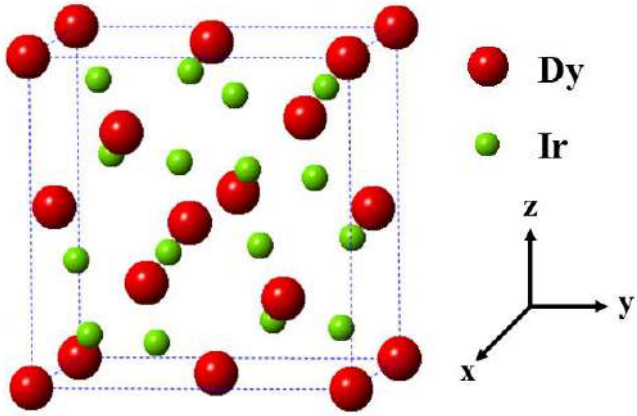
HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bu çalışmadaki tüm hesaplamalar, değişim-korelasyon enerjisi için Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından önerilen genelleştirilmiş eğim yaklaşımı ile birlikte yoğunluk fonksiyonel teorisi tabanlı quantum-ESPRESSO kodu kullanılarak gerçekleştirildi(Baroni, Giannozzi, & Testa, 1987; Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996; Zhang & Yang, 1998). Birinci Brillouin bölgesinde malzeme için k-noktaları $(12 \times 12 \times 12)$ olarak kullanıldı.Brillouin bölgesinin entegrasyonuMonkhorst–Pack k-nokta modeli ile örneklendirildi.Kesme enerjisi değeri, $DyIr_2$ malzemesi için 400 eV olarak alındı. Ayrıca, yakınsama toleransı, 10^{-6} eV/atom değerinde sabitlendi ve 0,02 Ry'lik smearing parametre değeri alınarak hesaplandı(Methfessel & Paxton, 1989).Diğer taraftan çalışılan bileşiğin elastik özellikleri zor-zorlanma yöntemiyle hesaplanmıştır(S. Wang & Ye, 2003).

BULGULAR

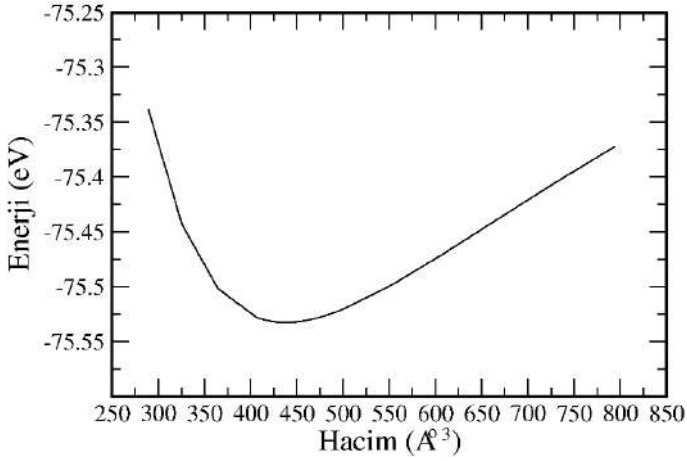
Yapısal Özellikler

C15 tipi Laves $DyIr_2$ bileşiği, Fd-3m uzay grubu (No. 227) ile birlikte yüz merkezli kübik tipte bir kristal yapıya sahiptir. Bu bileşiğin kristal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Bu yapıda Dy atomları 8a sitesinde (0, 0, 0) konumlarında ve Ir atomları ise 16d sitesinde (0,625; 0,625; 0,625) konumlarında yer alır.



Şekil 1. C15-tipi yapıdaki $DyIr_2$bileşiğin kristal yapısı

$DyIr_2$ Laves faz bileşiğinin temel durum özelliklerini araştırmak için spin bağımlı olmayan hesaplamalar yapılmıştır. Toplam enerji, birim hücre hacminin bir fonksiyonu olarak hesaplandı ve Birch-Murnaghan durum denklemine uyarlanmıştır. Bu bileşiğe ait enerji-hacim eğrisi şekil 2'de verilmiş ve hesaplanan kafes parametresi (a_0), Bulk modülü (B_0) ve Bulk modülünün basınç türevi ($B_0^{'}$) gibi temel durum özellikleri Tablo 1'de listelenmiştir.



Şekil 2.$DyIr_2$bileşiği için enerji-hacim eğrisi

Tablo 1.$DyIr_2$bileşiği için hesaplanan yapısal parametreler

Fd-3m	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'	ΔH_f(eV/atom)
$DyIr_2$	7.575	198.9	4.46	-0.81
	-	-	-	-0.73[a]

[a] Kaynak(Zhu et al., 2002) den alınmıştır.

Bu bileşiğin termodinamik açıdan stabilitesini incelemek için, oluşum enerjisinin (ΔH_f) tahmini çok önemlidir. Oluşum enerjisi, aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplandı.

$$\Delta H_f = \frac{1}{a+b}\left[E_{Toplam}^{X_aY_b} - aE_{Katı}^{X} - bE_{Katı}^{Y}\right] \quad (1)$$

Buradaki $E_{Toplam}^{X_aY_b}$ ilkel hücrenin toplam enerjisini ifade eder. a ve b sırasıyla X ve Y atomlarının birim hücredeki sayısını ifade eder. Diğer taraftan $E_{Katı}^{X}$ ve $E_{Katı}^{Y}$ saf element bileşenlerinin toplam enerjisidir. $DyIr_2$ Laves faz bileşiği için hesaplanan oluşum enerjisi (ΔH_f) değeri Tablo 1'de deneysel sonuçla birlikteverilmiştir. Tablodan görüleceği üzere bu bileşiğin negatif oluşum enerjisine sahip olduğu ve deneysel olarak sentezlenmesi halinde kararlı olabileceğini göstermektedir.

Mekanik Özellikler

Elastik sabitler; Debye sıcaklığı, kimyasal bağlar ve malzemelerin mekanik kararlılığı gibi çeşitli temel katı hal olaylarını açıklamak için çok önemli bilgiler içeren parametreleridir. Ayrıca elastik sabitlerin ayrıntılı olarak ortaya çıkarılması ile birlikte malzemelerin stabilitesi ve sertliği için de katılardaki kuvvetlerin doğasına ilişkin mekanik özellikler ile dinamik bilgi arasında bağlantı sağlar (J.-Y. Wang & Zhou, 2004).

Dolayısıyla elastik sabitlerin hesaplanması malzemenin sertliği, kırılganlığı, kararlılığı, sünekliği ve anizotropisi gibi çeşitli malzeme özellikleri hakkında net bir fikir sağlar. Bu bölümde $DyIr_2$ Laves fazının elastik sabitleri ve mekanik özellikleri hakkında detaylı bir çalışma yapılmıştır. Elastik sabitler, Hooke yasasına(Mouhat & Coudert, 2014) göre hesaplanan zor-zorlanma fonksiyonunun doğrusal uyumundan elde edilmiştir.Hesaplanan C_{ij} değerleri kullanılarak, bu bileşiğinin Bulk modülü B, kayma modülü G, Young modülü E ve Poisson oranı n gibi çok önemli mekanik özellikler Voigt-Reuss-Hill (VRH) metoduyla belirlendi (Hill, 1952; Reuß, 1929; Voigt, 1928).C_{ij}, B, G, E, n, A ve B/G'nin ortam basıncında hesaplanan değerleri Tablo 2'de listelenmiştir.

Literatürde başka deneysel ve teorik veri olmadığı için hesaplanan veriler hakkında kıyaslama yapılamadı.

Tablo 2.

Material	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	ν	A
$DyIr_2$	290.4	155.16	100.39	200.24	85.69	224.97	2.34	0.31	1.49

Born kararlılık kriterleri (Born, 1940), mekanik olarak kararlı kübik kristaller için karşılanmalıdır. Kübik kristal yapılar için kriterler aşağıdaki gibidir,

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, \qquad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (2)$$

Tablo 2'den yukarıdaki kararlılık kriterlerinin hesaplanan elastik sabitlerle karşılandığını görüyoruz. Dolayısıyla $DyIr_2$ mekanik olarak kararlıdır.

Tablo 2'den, Bulk modülünün Shear modülü değerinden daha büyük olduğu açıktır; ki bu da Shear modülünün $DyIr_2$süperiletkeninin kararlılığı ile ilişkili öne çıkan parametre olduğunu gösterir (Q.-J. Liu, Liu, Feng, & Tian, 2011).Elastik sabitlerden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan B'nin değeri ile Tablo 1'de listelenen ve Birch-Murnaghan EOS'e uydurularak elde edilen B_0 iyi bir şekilde eşleşir.Bulk modülünün daha büyük değeri, direnç deformasyonunun daha güçlü olmasını gösterir.Öte yandan, Shear ve Young modülü sırasıyla katı malzemelerin sertliği ve esnekliği ile ilgili bilgiler verir (Rahman, Rahaman, & Rahman, 2016). $DyIr_2$'nin Tablo 2'de listelenen B, G ve E değerleri sırasıyla 158.65, 110.93 ve 269.88 GPa'dır.

Cauchy basıncı; $C_{12} - C_{44}$ olarak tanımlanır ve atomik bağın açısal karakterini tanımlamak için kullanılır (Pettifor, 1992). Metalik olmayan bir bileşik için Cauchy basıncının değeri negatiftir ve metalik bileşik için ise bu değer pozitiftir (Y. Liu et al., 2012). İncelenen bileşiğin metalik davranışını gösteren pozitif bir Cauchy basıncı değerine (54.77) sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, çalışılan bileşiğin elektronik bant yapısının analizinden elde edilen sonuç ile iyi bir şekilde uyum göstermektedir.Ayrıca Cauchy basıncının pozitif değeri $DyIr_2$'nin sünek doğasını gösterir. Öte yandan Pugh oranı, bir malzemenin sünekliğini veya kırılganlığını açıklamak için diğer faydalı göstergedir ve B/G olarak tanımlanır (Pugh, 1954). B/G <1.75 değeri, bir bileşiğin kırılgan yapısını gösterir, aksi halde bileşik sünek olacaktır. Bu intermetalik bileşik için hesaplanan Pugh oranı Tablo 2'den görüldüğü üzere2.34 olarak hesaplandı, bu da $DyIr_2$'nin sünek şeklini gösterir. Bu sonuç çalışmamızın güvenilirliğini gösteren Cauchy basıncından elde edilen sonuç ile benzerlik göstermektedir.

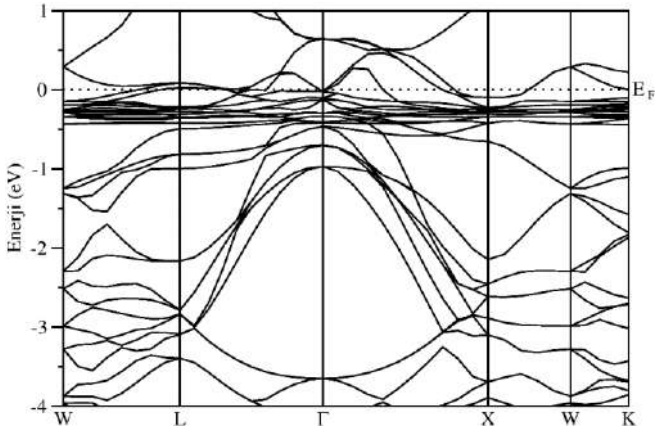
Poisson oranı, bir kristaldeki bağ kuvvetinin doğasını anlamak için başka bir yararlı parametredir (Nong et al., 2013). Bu değer kovalent kristaller için 0.1,

iyonik kristaller için ise 0.25 olarak ifade edilir. 0.25 ila 0.5 arası değer bir katıda var olan kuvvetin merkezi olduğunu ima eder (Pfrommer, Côté, Louie, & Cohen, 1997). Tablo 2'den, ν değerinin 0.25 ila 0.5 arasında olduğundan dolayı ortam koşullarında bu intermetalik kristalde merkezi kuvvetlerin varlığını gösterir.

Zener anizotropi faktörü A, katıdaki anizotropi derecesinin ölçüsüdür (Zener, 1948). Tamamen izotropik bir malzeme için A değeri 1'dir. Öte yandan 1'den küçük veya büyük bir değer, elastik anizotropinin derecesini gösterir. $DyIr_2$ için hesaplanan A değeri 1.46'dur, bu sonuç bileşiğin elastik olarak anizotropik bir malzeme olduğunu ortaya koyar.

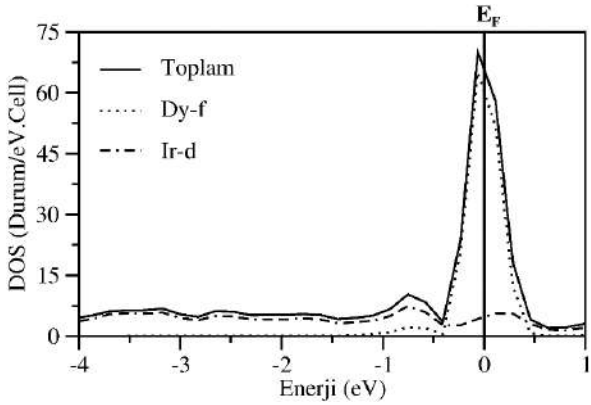
Elektronik Özellikler

$DyIr_2$ Laves faz bileşiğinin elektronik özelliklerini açıklamak için sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'de verilen elektronik bant yapısı, parçalı kısmi durum yoğunluğu (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (TDOS) eğrileri hesaplandı.Şekil 3'deki elektronik bant yapısı eğrisinden, Fermi seviyesinde (E_F) iletim ve değerlik bantlarının birbiriyle örtüştüğü görülüyor, bu da incelenen bileşiğin doğada metalik olduğunu göstermektedir. $DyIr_2$'nin metalik doğası, bu bileşiğin bir süper iletken olabileceğini gösterir.



Şekil 3. Elektronik band yapısı

Şekil 4'den de benzer şekilde Fermi seviyesindeki DOS, bu bileşiğin metalik yapısını açıkça göstermektedir. Ayrıca, Dy-4f durumunun Fermi seviyesi civarında düz bir bant olarak varlığı görülebilir. Yani en yüksek pik Dy-4f durumu tarafından oluşturulmuştur.Bunun yanı sıra DOS'a maksimum katkıyı sırasıyla değerlik ve iletim bölgesinde Dy-4f ve Ir-5d durumlarının verdiği görülmektedir.



Şekil 4. Toplam ve parçalı durum yoğunlukları

SONUÇ

Bu çalışmada Laves fazlı kübik $DyIr_2$ bileşiğinin yapısal, elektronik ve mekanik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemi kullanılarak detaylı bir incelemesi sunulmuştur. İncelenen $DyIr_2$ Laves faz bileşiğinin hesaplanan oluşum enerji değeri deneysel sonuçla iyi bir uyum içindedir. Ayrıca hesaplanan oluşum enerjisi negatif olduğundan bu bileşiğin ideal koşullar altında deneysel olarak sentezlenebilir olduğu ortaya koyulmuştur. Bu bileşik için hesaplanan elastik sabitleri, incelenen bileşiğin mekanik olarak kararlı olduğunu gösteren kararlılık kriterlerini karşılar.Ayrıca, Cauchy basıncı ve Pugh oranının belirlenmesi bu malzmenin sünek yapısını ortaya çıkarmıştır. Elektronik bant yapıları, $DyIr_2$ Laves bileşiğinin metalik doğasını göstermiştir. Mevcut çalışma, diğer Laves fazı bileşiklerinin fiziksel ve süperiletken özellikleri hakkında gelecekteki araştırmalar için büyük bir etkiye sahiptir.

KAYNAKÇA

1. Allen, C., Delavignette, P., & Amelinckx, S. (1972). Electron microscopic studies of the Laves phases TiCr2 and TiCo2. *Physica status solidi (a), 9*(1), 237-246.
2. Baroni, S., Giannozzi, P., & Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters, 58*(18), 1861.
3. Born, M. (1940). *On the stability of crystal lattices. I.* Paper presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
4. Chu, F., He, Y., Thoma, D., & Mitchell, T. (1995). Elastic constants of the C15 laves phase compound NbCr {sub 2}. *Scripta metallurgica et materialia, 33*(8).
5. Deutz, A., Brom, H., Huiskamp, W., de Jongh, L., & Buschow, K. (1989). Low-temperature specific heat, AC susceptibility and magnetisation of the singlet ground-state compounds TmIr2 and TmRh2. *Journal of Physics: Condensed Matter, 1*(43), 8181.
6. Guo, Q., & Kleppa, O. (1995). Standard enthalpies of formation of neodymium alloys, Nd+ Me (Me≡ Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), by high-temperature direct synthesis calorimetry. *Metallurgical and Materials Transactions B, 26*(2), 275-279.
7. Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A, 65*(5), 349.
8. Koshinuma, T., Ninomiya, H., Hase, I., Fujihisa, H., Gotoh, Y., Kawashima, K., . . . Nishio, T. (2022). High-pressure synthesis and superconductivity of the novel laves phase BaIr2. *Intermetallics, 148*, 107643.
9. Liu, Q.-J., Liu, Z.-T., Feng, L.-P., & Tian, H. (2011). First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of orthorhombic NaAlF4. *Computational materials science, 50*(10), 2822-2827.
10. Liu, Y., Hu, W.-C., Li, D.-j., Zeng, X.-Q., Xu, C.-S., & Yang, X.-J. (2012). First-principles investigation of structural and electronic properties of MgCu2 Laves phase under pressure. *Intermetallics, 31*, 257-263.
11. Methfessel, M., & Paxton, A. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B, 40*(6), 3616.
12. Mouhat, F., & Coudert, F.-X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B, 90*(22), 224104.

13. Murad, M., Ali, Z., & Idrees, M. (2022). Hybrid DFT study of structural, electronic, magnetic and elastic properties of laves phase binary intermetallics RFe2 (R= La, Ce, Pr and Nd). *Journal of Rare Earths*.
14. Nong, Z.-S., Zhu, J.-C., Cao, Y., Yang, X.-W., Lai, Z.-H., & Liu, Y. (2013). A first-principles study on the structural, elastic and electronic properties of the C14 Laves phase compounds TiX2 (X= Cr, Mn, Fe). *Physica B: Condensed Matter, 419*, 11-18.
15. Pawar, H., Aynyas, M., & Sanyal, S. P. (2018). Thermoelectric properties of rare-earth based RENi2 (RE= Dy, Ho and Er) Laves phase compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 468*, 123-131.
16. Pawar, H., Shugani, M., Aynyas, M., & Sanyal, S. (2018). *Structural, Electronic and Elastic Properties of Heavy Fermion YbTM2 (TM= Ir and Pt) Laves Phase Compounds.* Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
17. Pawar, H., Shugani, M., Aynyas, M., & Sanyal, S. P. (2018). *Structural, electronic and elastic properties of heavy fermion YbRh2 Laves phase compound.* Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
18. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters, 77*(18), 3865.
19. Pettifor, D. (1992). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials science and technology, 8*(4), 345-349.
20. Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1997). Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics, 131*(1), 233-240.
21. Pöttgen, R., Hoffmann, R.-D., Möller, M. H., Kotzyba, G., Künnen, B., Rosenhahn, C., & Mosel, B. D. (1999). Syntheses, crystal structures, and properties of EuRhIn, EuIr2, and EuIrSn2. *Journal of Solid State Chemistry, 145*(1), 174-181.
22. Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45*(367), 823-843.
23. Rahaman, M. Z., & Rahman, M. A. (2018). Investigation of the physical properties of two Laves phase compounds HRh2 (H= Ca and La): A DFT study. *International Journal of Modern Physics B, 32*(12), 1850149.
24. Rahman, M. A., Rahaman, M. Z., & Rahman, M. A. (2016). The structural, elastic, electronic and optical properties of MgCu under

pressure: A first-principles study. *International Journal of Modern Physics B, 30*(27), 1650199.
25. Reuß, A. (1929). Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 9*(1), 49-58.
26. Shrivastava, D., Fatima, B., & Sanyal, S. P. (2016). *Structural, electronic and elastic properties of REIr2 (RE= La and Ce) Laves phase compounds.* Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
27. Shrivastava, D., & Sanyal, S. P. (2016). *Structural, electronic and elastic properties of RERu2 (RE= Pr and Nd) Laves phase intermetallic compounds.* Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
28. Stein, F., & Leineweber, A. (2021). Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *Journal of Materials Science, 56*(9), 5321-5427.
29. Voigt, W. (1928). Lehrbuch der Kristallphysik: Teubner-Leipzig. In: Macmillan New York.
30. Wang, J.-Y., & Zhou, Y.-C. (2004). Polymorphism of Ti 3 SiC 2 ceramic: first-principles investigations. *Physical Review B, 69*(14), 144108.
31. Wang, S., & Ye, H. (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds. *Physica status solidi (b), 240*(1), 45-54.
32. Yakoubi, A., Baraka, O., & Bouhafs, B. (2012). Structural and electronic properties of the Laves phase based on rare earth type BaM2 (M= Rh, Pd, Pt). *Results in Physics, 2*, 58-65.
33. Zener, C. (1948). *Elasticity and anelasticity of metals*: University of Chicago press.
34. Zhang, Y., & Yang, W. (1998). Comment on "Generalized gradient approximation made simple". *Physical review letters, 80*(4), 890.
35. Zhu, J., Liu, C., Pike, L., & Liaw, P. (2002). Enthalpies of formation of binary Laves phases. *Intermetallics, 10*(6), 579-595.

SİNGÜLER PERTÜRBE BOUSSİNESQ DENKLEMİN NÜMERİK ÇÖZÜMÜNÜ

Doç. Dr. Derya ARSLAN

Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü
ORCID: 0000-0001-6138-0607

1. Giriş

Bu çalışmada indirgenmiş diferansiyel dönüşüm yöntemi kullanılarak lineer olmayan kısmi diferansiyel denklemler ailesinden olan singüler pertürbe Boussinesq denklemin başlangıç değer probleminin nümerik çözümü elde edilir. Çok çeşitli lineer ve lineer olmayan kısmi türevli diferansiyel denklemleri çözmek için kullanılan bu sayısal yöntemde çözüm seri biçiminde elde edilir. İndirgenmiş diferansiyel dönüşüm yönteminin etkinliğini ve güvenilirliğini göstermek için bir örnek sunulur. Nümerik çözüm, kesin çözüm ile karşılaştırılır. Sonuçlar çizelge ve şekillerle gösterilir.

Singüler pertürbe adi ve kısmi türevli diferansiyel denklemlerin en yüksek mertebeli teriminin katsayısı $0 < \varepsilon \quad 1$ olan çok küçük bir parametredir [5,7,8,9]. Bu parametreden dolayı bu denklemlerin çözümleri ani ve hızlı olarak değişir. Değişimin oluştuğu yerlere sınır katları denir [5,7,8,9]. Singüler pertürbe diferansiyel denklemler elektrik ağları, kimyasal reaksiyonlar, kontrol teorisi, gözenekli ortamdaki akışı yöneten denklemler gibi bilim ve mühendisliğin daha birçok matematik problemlerinde görülür. Bilinen yaklaşık metotlar bu tür problemler için uygun çözüm araçları olamadıklarından yakınsak olmayan çözümler ortaya çıkmaktadır [5,7,8,9]. Bu nedenle yakınsak sonuçlar veren yaklaşık metotların kullanılması gerektiğinden bu çalışmada indirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodu kullanılmıştır. Singüler pertürbe Boussinesq denklemi [14].

$$u_{tt} = u_{xx} + \left(K\left(u\right)\right)_{xx} - \alpha u_{xxxx} + \beta u_{xxxxxx} \quad (1)$$

$\alpha > 0$, $\mathrm{K}\left(u\right)$ bir fonksiyon ve $0 < \beta \quad 1$ biçimindedir. Boussinesq denklemi, 1872'de Boussinesq tarafından modellenmiştir [20]. Dalga yayılımı ile ilgili olan matematiksel modeller arasında, Boussinesq denkleminin, özellikle sığ sularda, rastgele ve doğrusal olmayan su dalgalarının yayılmasını yüksek doğruluklu oranla tahmin ettiği bilinmektedir. Son zamanlarda, derin sularda suyun lineer dağılım ilişkilerinin uygulanmasından kaynaklanan problemler Boussinesq denklemi kullanılarak kısmen çözülmüştür. Singüler pertürbe Boussinesq denklemi, belirli küçük genlikli ve uzun kılcal yerçekimi dalgalarının çift yönlü yayılımını tanımlar ve uzak alan davranışının analizini sağlar [10,11,13]. Bu denklem orijinal olarak Daripa ve Hua [23] tarafından $\varepsilon = 0$'a karşılık gelen klasik (illposed) Boussinesq denkleminin bir düzenlemesi olarak tanıtılmıştır.

Son yıllarda singüler pertürbe Boussinesq denklemi ele alan çalışmalar vardır.Ying Wang [19] belirli koşullar altında kurulan genelleştirilmiş bir Boussinesq denklemi için çözümlerin varlığı ve tekliğini çalışmıştır. Syed Tauseef Mohyud-Din ve Muhammad Aslam Noor [18] konveks homotopi

yöntemini kullanarak singüler pertürbe altıncı mertebeden Boussinesq denkleminin çözmüştür. Q.M. Ul Hassan, ve S.T. Mohyud-Din [17] çalışmasında exp-function metodu kullanarak Rieman Liouville türevi ile fraksiyonel mertebe singüler pertürbe Boussinesq denklemi incelemişlerdir.Bu denklemlerle ilgili daha birçok çalışmaya literatürden bakılabilir [11,12,13,14,16].

2. İndirgenmiş Diferansiyel Dönüşüm Metodu (RDTM) ve Nümerik Uygulama

Bu bölümde, indirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodu tanıtılır. Daha sonra da indirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodu, singüler pertürbe altıncı mertebeden Boussinesq denkleminin başlangıç değer problemine ait bir örneğine uygulanarak nümerik çözüm elde edilir, kesin çözüm ile karşılaştırılır.

İki boyutlu diferansiyel dönüşüm metodu, iki boyutlu kısmi türevli diferansiyel denklemlere $t-$zaman ve $x-$ konum değişkenine göre ilk kez 1999 yılında Chen ve Ho tarafından uygulanmıştır [3]. Buna karşılık sadece $t-$zaman değişkenine göre uygulanan indirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodu, lineer ve lineer olmayan kısmi türevli diferansiyel denklemlerin çözümünde az sayıda iterasyon uygulayarak kısa zamanda çözüme ulaşılması bakımından tercih edilmektedir. Diferansiyel dönüşüm metodunun tanım ve özelliklerinden yararlanarak, indirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodunun formunu yazabiliriz [1,2,3]. İki bileşenli $u(x,t)$ fonksiyonuna karşılık gelen diferansiyel dönüşüm fonksiyonu $U(h,k)$ olmak üzere, $t-$ zaman değişkenine göre $u(x,t)$ çözümü

$$U_k(x)=\frac{1}{k!}\left[\frac{\partial^k}{\partial t^k}u(x,t)\right]_{t=0}, \qquad (2)$$

olarak tanımlanır[4,6,15,21,22].

$U_k(x)$'in t'ye göre indirgenmiş diferansiyel dönüşüm fonksiyonunun tersi

$$u(x,t)=\sum_{k=0}^{\infty}U_k(x)t^k=U_0(x)+U_1(x)t+U_2(x)t^2+\ldots, \qquad (3)$$

şeklinde tanımlanır [4,6]. (2) ve (3) eşitlikleri kullanılarak aşağıdaki (4) eşitliği elde edilir [4,6]:

$$U_k(x)=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\left[\frac{\partial^k}{\partial t^k}u(x,t)\right]_{t=0}t^k. \qquad (4)$$

Yukarıda verilen eşitlikler ve birtakım matematiksel işlemlerle indirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodunun bazı özellikleri Tablo 1'de verilir [4,6]. Bu özellikler singüler pertürbe Boussinesq denkleminin başlangıç değer probleminin çözümünde kullanılır.

Tablo 1. $t-$ zaman değişkenine göre indirgenmiş diferansiyel dönüşümün bazı özellikleri

Fonksiyon	Diferansiyel dönüşüm fonksiyonu
$u(x,t)$	$U_k(x)=\frac{1}{k!}\left[\frac{\partial^k}{\partial t^k}u(x,t)\right]_{t=0}$
$w(x,t)=u(x,t)\pm v(x,t)$	$W_k(x)=U_k(x)\pm V_k(x)$
$w(x,t)=\alpha u(x,t)$, α is a constant.	$W_k(x)=\alpha U_k(x)$
$w(x,t)=u(x,t)v(x,t)$	$W_k(x)=\sum_{r=0}^{k}U_r(x)V_{k-r}(x)$
$w(x,t)=\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$	$W_k(x)=(k+1)(k+2)\,U_{k+2}(x)$
$w(x,t)=\frac{\partial^r u(x,t)}{\partial x^r}, r=0,1,2,3\ldots$	$W_k(x)=\frac{\partial^r u(x,t)}{\partial x^r}$

Örnek 1

Burada aşağıda verilen singüler pertürbe altıncı mertebeden Boussinesq denkleminin başlangıç değer probleminin pertürbasyon parametresi $0<\varepsilon \quad 1$ için nümerik çözümü ele alınır [18] :

$u_{tt}=u_{xx}+u_{xx}^2-u_{xxxx}+\varepsilon u_{xxxxxx}\,(5)$

denklemi ve

$$u(x,0)=\frac{-105}{169}sech^4\left(\frac{x}{\sqrt{26}}\right),$$
$$u_t(x,0)=\frac{-210}{2197}\sqrt{\frac{194}{13}}sech^4\left(\frac{x}{\sqrt{26}}\right)tanh\left(\frac{x}{\sqrt{26}}\right), \quad (6)$$

başlangıç şartı ile verilir. (5)-(6) probleminin kesin çözümü ise

$$u(x,t)=-\frac{105}{169}sech^4\left[\frac{1}{\sqrt{26}}\left(x-\sqrt{\frac{97t}{169}}\right)\right],$$

biçimindedir.

İndirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodunu kullanarak (5)-(6) probleminde $t-$ zaman değişkenine göre başlangıç durumlarına karşılık gelen diferansiyel dönüşümler aşağıdaki gibidir:

$$U_0(x) = -\frac{105}{169}\operatorname{sech}(\frac{1}{26}x\sqrt{26})^4,$$

$$U_1(x) = -\frac{210}{28561}\sqrt{2522}\operatorname{sech}(\frac{1}{26}x\sqrt{26})^4\tanh(\frac{1}{26}x\sqrt{26}).$$

Tablo 1 'den yaralanarak (5) denklemindeki her bir terime karşılık gelen diferansiyel dönüşümler yine (5) denkleminde yerlerine yazılırsa aşağıdaki tekrar bağıntısı elde edilir:

$$U_{k+2}(x) = \frac{1}{(k+1)(k+2)}\begin{bmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2}U_k(x) + 2\left(\frac{\partial}{\partial x}U_k(x)\right)^2 \\ +2U_k(x)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}U_k(x)\right) \\ -\left(\frac{\partial^4}{\partial x^4}U_k(x)\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial^6}{\partial x^6}U_k(x) \end{bmatrix}, \quad k = 0,1,...$$

$k = 0$ için

$$U_2(x) = -0.1911697770\operatorname{sec}h(0.1961161351x)^4\tanh(0.1961161351x)^2 + 0.04779244424\operatorname{sec}h(0.1961161351x)^4 + ...,$$

$U_0(x), U_1(x), U_2(x)$ diferansiyel dönüşüm katsayıları (4) eşitliğinde yazılırsa

$$u_{yaklaşık}(x,t) = U_0(x) + U_1(x)t + \dots$$

$$= -\frac{105}{169}\operatorname{sech}\left(\frac{1}{26}x\sqrt{26}\right)^4 + \left(-\frac{210}{28561}\sqrt{2522}\operatorname{sech}\left(\frac{1}{26}x\sqrt{26}\right)^4\tanh\left(\frac{1}{26}x\sqrt{26}\right)\right)t + \left(\begin{matrix}-0.1911697770\operatorname{sech}(0.1961161351x)^4\tanh(0.1961161351x)^2 \\ +0.04779244424\operatorname{sech}(0.1961161351x)^4 + \dots\end{matrix}\right)t^2 + ...$$

seri çözümü bulunur.

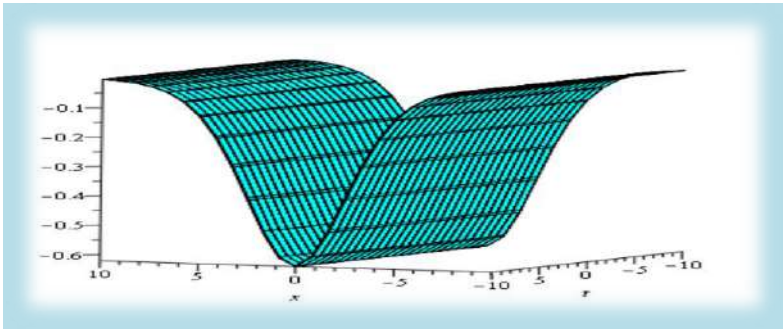
Sonuç olarak, RDTM çözümü, singüler pertürbe altıncı mertebeden Boussinesq denkleminin başlangıç değer probleminin kesin çözümüne yakınsar.

Tablo 2. $t = 0.01$ değeri için kesin çözüm, nümerik çözüm ve hata değerleri

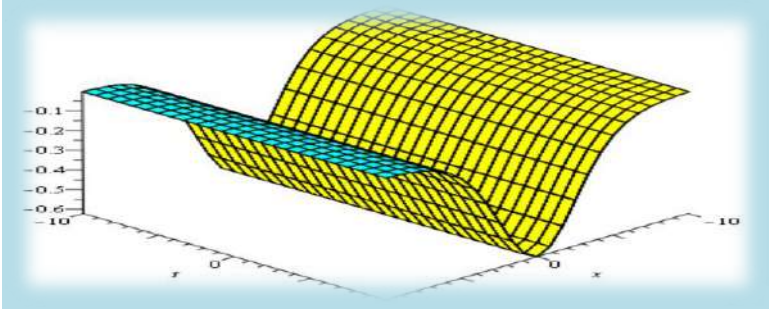
x	y_{kesin}	$y_{nümerik}$	Hata
0.0	-0.621027	-0.621299	
0.2	-0.620564	-0.619535	
0.4	-0.616300	-0.613992	
0.6	-0.608327	-0.604789	
0.8	-0.596813	-0.592118	
1.1	-0.581996	-0.576242	

Table 3. $t = 0.001$ değeri için tam çözüm, nümerik çözüm ve hata değerleri

x	y_{kesin}	$y_{nümerik}$	Hata
0.0	-0.621274	-0.621301	
0.2	-0.619822	-0.619407	
0.4	-0.614586	-0.613738	
0.6	-0.605676	-0.604413	
0.8	-0.593281	-0.591628	
1.0	-0.577656	-0.575648	



Şekil 1. $t = 0.01$ içinkesin ve nümerik çözüm eğrileri



Şekil 2. $t = 0.001$ için kesin ve nümerik çözüm eğrileri

Yukarıda kesin çözüm ve indirgenmiş diferansiyel dönüşüm metodu ile elde edilen nümerik çözümde sırasıyla $t = 0.01$ ve $t = 0.001$ içinelde edilen sayısal sonuçlar ile hata değerleri Tablo 2 ve Tablo 3'te verilir. Şekil 1 ve 2 'de ise sırasıyla $t = 0.01$ ve $t = 0.001$ içinkesin ve nümerik çözüm eğrileri gösterilmiştir. Tüm sonuçların birbirlerine ne kadar yakın olduğu da anlaşılmaktadır.

3. Sonuç

Singüler pertürbe altıncı mertebeden Boussinesq denkleminin başlangıç değer problemi nümerik olarak indirgenmiş diferansiyel dönüşüm yöntemi (RDTM) ile çözülmüştür. Bu yöntem sayesinde hızlı bir şekilde hesaplanmış diferansiyel dönüşüm katsayıları ile yakınsak bir seri elde edilmiştir. Yani iki iterasyonda nümerik çözüm kesin çözüme yaklaşım sağlamıştır. Nümerik sonuçlardan elde edilen hata değerleri yöntemin güçlü ve etkili olduğunu göstermiştir.

Çalışmada kullanılan bu metot, birçok karmaşık lineer ve lineer olmayan adi ve kısmi türevli denklemlerin başlangıç ve sınır değer problemlerine, gecikmeli ve kesirli mertebeden türlerine uygulanabilir. En dikkat çekicisi de lineerleştirme ve ayrıklaştırma yapmak gerektirmez. Ayrıca gereksiz sayısal hesaplamaları önemli oranda azaltır.

KAYNAKLAR

1. Zhou, J.K. (1986) Differential Transformation and Its Application for Electrical Circuits, Huazhong University Press, Wuhan, China.
2. Ayaz, F. (2004) Applications of differential transform method to differential algebraic equations, Applied Mathematics and Computation, (152): 649-657.
3. Chen, C.K. and Ho, S.H. (1999) Solving partial differential equations by two dimensional differential transform method, Applied Mathematics and Computation, (106): 171-179.
4. Ayaz, F. (2003) On the two-dimensional differential transform method, Applied Mathematics and Computation, 1432(2-3) : 361-374.
5. Arslan, D. (2019) A novel hybrid method for singularly perturbed delay differential equations, Gazi University Journal of Science, 32(1): 217-223.
6. Arslan, D. (2019) Approximate solutions of singularly perturbed nonlinear Ill-posed and sixth-order Boussinesq equations with hybrid method, Bitlis Eren niversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8(2): 451–458.
7. Amiraliyev, G.M. and Mamedov, Y.D. (1995) Difference schemes on the uniform mesh for singular perturbed pseudo-parabolic equations, Turkish Journal of Mathematics, 19: 207–222.
8. Roos, H.G., Stynes, M. and Tobiska, L. (2008) Robust Numerical Methods Singularly Perturbed Differential Equations, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
9. Arslan, D. (2020)Stability and convergence analysis on Shishkin mesh for a nonlinear singularly perturbed problem with three-point boundary condition,Quaestiones Mathematicae, 43:11,1527-1540.
10. Darapi, P. and Hua, W. (1999) A Numerical Method for Solving an ll-posed Boussinesq Equation Arising in Water Waves and Nonlinear Lattices. Applied Mathematics and Computation, 101, 159–207.
11. Dash, R. K. and Daripa, P. (2002) Analytical and Numerical Studies of Singularly Perturbed Boussinesq Equation, Applied Mathematicand. Computation, 126, 1–30.
12. Feng, Z. (2003) Traveling Solitary Wave Solutions to the Generalized Boussinesq Equation, 37,17–23.
13. Daripa, P. and Dash, R. K. (2001) Weakly Non-local Solitary Wave Solutions of a Singularly Perturbed Boussinesq Equation. Mathematicsand Computers in Simulation, 55, 393– 405.

14. Song, C., Li, H. and Li, J. (2013) Initial Boundary Value Problem for the Singularly Perturbed Boussinesq-Type Equation, Discrete andContinuous Dynamical Systems, 2013, 709–717.
15. Rawashdeh, M. (2013) Using the Reduced Differential Transform Method to Solve Nonlinear PDEs Arises in Biology and Physics. World Applied Sciences Journal, 23, 1037-1043.
16. Song, C., Li, J. and Gao, R. (2014) Nonexistence of Global Solutions to the Initial Boundary Value Problem for the Singularly Perturbed Sixth-Order Boussinesq-Type Equation. Journal of Applied Mathematics, 2014, 7 pages.
17. Ul Hassan, Q.M. and Mohyud-Din, S.T. (2014) Exp-functıon Method Using Modified Riemann Liouville Derivative for Singularly Perturbed Boussinesq Equations of Fractional-Order. Italian Journal of Pure and Applied Mathematics, 19, 185- 192.
18. Mohyud-Din, S.T. and Muhammad Aslam, N. (2009) Homotopy Perturbation Method for Solving Partial Differential Equations. Zeitschrift Naturforschung, 64, 157-170.
19. Wang, Y. (2015) Existence and Nonexistence of Solutions for a Generalized Boussinesq Equation. School of Mathematical Sciences,Wang Boundary Value Problems, 2015:1.
20. Boussinesq, J. (1872) Théorie des ondes et de remous qui se propagent le long d'un canal rectangulaire horizontal, en communiquant au liquide contenu dans ce canal des vitesses sensiblement pareilles de la surface au fond. Journal Mathematiques Pures Appliquees, 17, 55-108.
21. Hosseinzadeh, H. and Salehpour, E. (2013)Reduced differential transform method for solving partial differential equations with variable coefficients.Technical Journal of Engineering and Applied Sciences, 2013, 3788-3791.
22. Gupta, P.K. (2011) Approximate Analytical Solutions of Fractional Benney–Lin Equation by Reduced Differential Transform Method and the Homotopy Perturbation Method. Computers & Mathematics with Applications, 61, 2829-2842.
23. Darapi, P. and Hua, W. (1999) A Numerical Method for Solving an ll-posed Boussinesq Equation Arising in Water Waves and Nonlinear Lattices. Applied Mathematics and Computation, 101, 159–207.
24. Kangalgil, F. and Ayaz, F. (2009) Solitary Wave Solutions for the KDV and mKDV Equations by Differential Transform Method. Chaos, Solitons and Fractals, 41, 464–472.

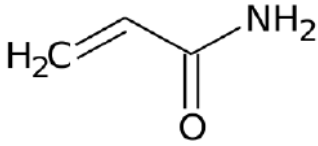
GIDALARDAKİ GİZLİ TEHLİKE 'AKRİLAMİD'

Dr. Öğretim Üyesi Ebru ÇÖTELİ1

Ahi Evran Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü. ORCID: 0000-0002-9473-0914

1. Giriş

Akrilamid doğada doğal olarak bulunmayan, kimyasal metotlarla üretilebilen kimyasal bir maddedir (Healt vd., 1975)**.** Akrilamid' in yapısında doymamış çift bağlar bulunmaktadır.Amid yapısına sahip bir maddedir (Blasıak vd., 2004). Suda, Aseton ve Etanolde çözünenbeyaz renkli katı kristal yapıdadır (Friedman, 2003). Özellikle Akrilamid' ingıdaların yüksek sıcaklığa maruz kalması ve hazırlanması sırasında oluştuğu bildirilmiştir (Pedreschi vd., 2007). Özellikle Akrilamid' in çok tüketilen bisküvi, patates cipsi, kızartılmış ekmek, kraker, patlamış mısır, kahvaltılık olarak tüketilen tahıllar, kahve, unlu gıdalar, kavrulma işlemi uygulanmış kuruyemişler ve şerbetli tatlılar gibi birçok gıdada bolca bulunduğu bildirilmiştir (Surdyk vd., 2004; Zhang ve Zhang, 2007; Eerola vd., 2007; Ölmez vd., 2008; Gökmen ve Palazoğlu 2008; Chen vd., 2008).



Şekil 1. Akrilamidin yapısı (C_3H_5NO)

2. Akrilamid'in Kullanım Alanları

Akrilamid sanayide kullanımı fazla olan poliakrilamid maddesinin sentezinde monomer olarak kullanılmaktadır (Lingnert vd., 2002). Ayrıca Poliakrilamid maddesi atık ve içme suların temizlenmesinde kullanılan bir maddedir (Wenzl vd., 2003). Ayrıca kozmetik ürünlerin üretilmesi, tekstil endüstrisi, boya, yapıstırıcı, kağıt endüstrisi gibi alanlarda da kullanıldığı bildirilmiştir (Vattem ve Shetty, 2003).

3. Akrilamid Maruziyeti

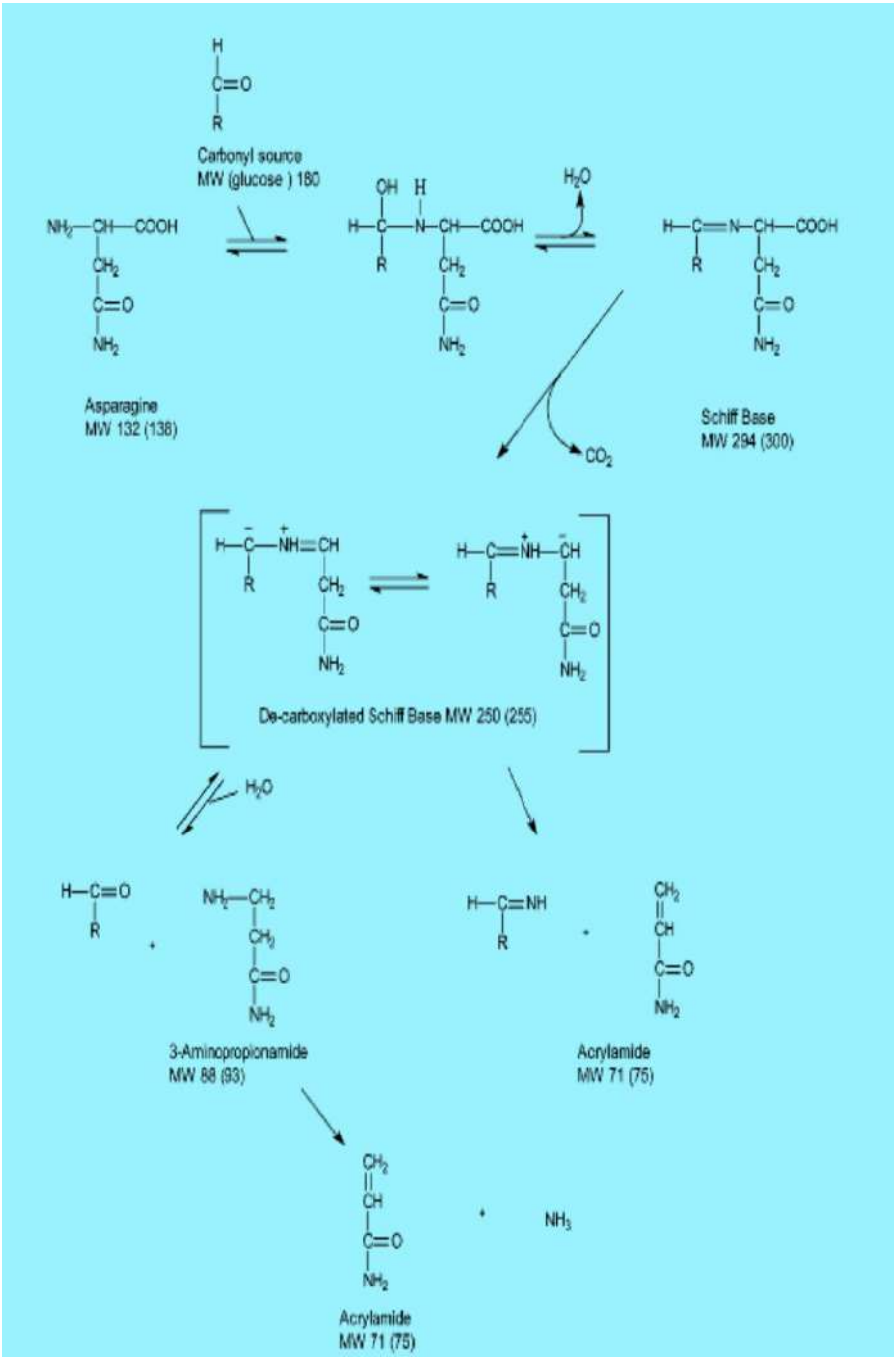
Yapılan araştırmalar Akrilamid maddesinin gıdalardaki miktarı, gıdaların işlenmesi ve üretimine bağlı olarak değiştiğini bildirmektedir. Özellikle gıdalardaki Akrilamid miktarının μg/kg (ppb) ve mg/kg (ppm) seviyelerindedir (Hoenicke vd., 2004).Bu maddenin yetişkinlere göre bebek ve çocuklarda daha fazla zararlara yol açtığı gözlenmiştir (Konings vd., 2003; Boon vd., 2005; Mojska vd., 2010). Özellikle bu küçük yaştaki bireylerin metabolizma hızlarının yüksek olmasından dolayı bu madde yetişkinlere nazaran bu bireyleri daha çok etkilemektedir (Arisseto vd., 2009). Ayrıca bu küçük bireylerin beslenme tarzlarında patates kızartması, patates cipsi gibi yiyecekleri sıkça kullanımlarından dolayı Akrilamid' e daha fazla maruz kalmaktadırlar (Dybing vd., 2005; Delgado-Andrade vd., 2012). Yapılan araştırmalar Akrilamid

maddesinin sigara dumanında bolca bulunduğunu göstermiştir (Smith vd., 2000).

4. Gıdalarda Akrilamid Oluşum Mekanizmaları

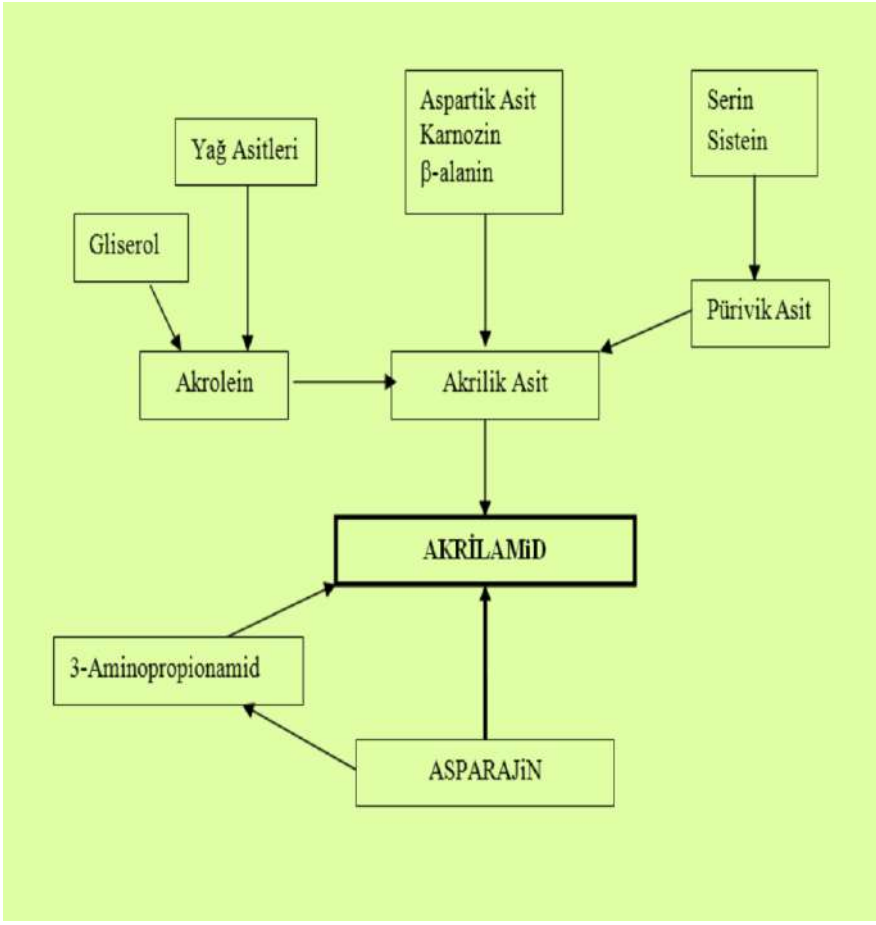
Akrilamidin gıdalarda oluşumunu gösteren birçok mekanizmanın olduğu yapılan araştırmalarda bildirilmiştir. Bu mekanizmalardan en önemlisi Maillard reaksiyonu' dur.Maillard reaksiyonuindirgen şekerler ve amino asitler arasında gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon ile yiyeceklerdeki renk, tat ve aroma değişikliği meydana gelmektedir (Mottram vd., 2002; Stadler vd., 2002). Akrilamid maddesinin özellikle 120 °C den fazla sıcaklıklarda gıdaların pişirilmesi sırasında oluştuğu bildirilmiştir. Özellikle glukoz ve fruktoz gibi karbonil grubuna sahip şekerler ile aminoasitler arasında oluşmaktadır (Zyzak vd., 2003; Yaylayan vd., 2003; Taeymans vd., 2004). Akrilamid oluşumunda önemli aminoasit asparajin' dir (Mottram vd., 2002; Becalski vd., 2003). Diğer aminoasitlerin daha düşük miktarlarda akrilamid oluşumuna yol açtığı yapılan araştırmalar ile belirlenmiştir(Zyzak vd., 2003; Stadler vd., 2002).Özellikle gıdaların fırınlama, kavurma, kızartma ve mikrodalga gibi ısıtma yöntemleri ile uygulanan sıcaklık ve sürenin akrilamid oluşumun da önemli olduğu bildirilmiştir (Stadler vd., 2004; Amrein vd., 2007; Friedman ve Levin, 2008). Yapılan araştırmalarda sıcaklık ve sürenin artması ile Akrilamid miktarı arasında paralellik olduğu bildirilmiştir (Surdyk vd., 2004; Kita vd., 2004).

Gıdalarda Akrilamid oluşumunu etkileyen önemli bir faktörde pH'tır. Çünkü Akrilamid oluşum reaksiyonunda bulunan şeker ve aminoasitlerin reaktivitesini pH etkilemektedir (Jung vd., 2003; Rydberg vd., 2003). Yapılan araştırmalar pH değeri 7-8'in Akrilamid oluşumunda en uygun pH olduğunu göstermiştir (Rydberg vd., 2003). Asparajin aminoasidi ve şekerlerden Akrilamid oluşumu Şekil 2'de gösterilmektedir (Zyzak vd., 2003).



Şekil 2. Asparajin aminoasiti ve indirgen şekerlerden Akrilamid oluşumu

Akrilamid başka maddelerden de sentezlenebilmektedir. Bunlar Şekil 3' te gösterilmektedir (Eriksson, 2005).



Şekil 3. Farklı maddelerden Akrilamid oluşumu

5. Akrilamid Maddesinin Metabolizmaya Zararları

5.1. Akrilamid'in Sinir Sistemi Üzerine Etkisi

Beslenmede de en önemli faktörün gıdalardaki Akrilamid olduğu bildirilmiştir. Özellikle Akrilamid' e uzun süre maruz kalındığı zaman insan ve hayvanların sinir sistemlerinde bozukluklar görülmüştür. Ayrıca Akrilamid maddeesinin kanserojenik, genotoksik ve mutajenik bir madde olduğu belirlenmiştir (Zhang vd., 2005).Özelliklekarbonhidrat bakımından zengin diyetlerle beslenen kişilerde nörotoksik etki oluşturduğu gözlenmiştir (Mestdaghvd., 2007).

5.2. Akrilamid'in Nükleik Asitler Üzerine Etkisi

Özellikle Akrilamid reaksiyonu ürünü olan glisidamid' in, DNA' ya bağlanarak genetik hasarlara sebep olduğu bildirilmiştir (Dybing ve Sannner, 2003; Nixon vd., 2012).Metabolizmada Akrilamid'in glisidamide dönüşümü ile birçok mutajenik ve genotoksik oluşumlar meydana gelmektedir (Exon,2006). Yapılan araştırmalarda Akrilamid' in reaktif epoksit halinin glisidamid olduğu bildirilmiştir. Glisidamid maddesinin DNA, RNA ve hemoglobin gibi proteinlere bağlandığı ve kronik bir çok sağlık sorunlarına sebep olduğu görülmüştür (Kütting vd., 2009; Besaratinia ve Pfeifer, 2007).

5.3. Akrilamid'in Kanserojenik Etkisi

Yapılan araştırmalar tüm kanserlerin yaklaşık 1/3' ünde beslenme faktörünün olduğunu göstermiştir (Yuan vd., 2008).Kanser Araştırma Ajansı (IARC) akrilamidi "insanlar için muhtemel kanserojen" olarak (2A) grubunda sınıflandırmıştır (IARC, 1994). Yapılan araştırmalarda özellikle meme ve akciğer kanseri hasta kan plazmalarında asparajin aminoasidi miktarı yüksek bulunmuştur (Proenza vd., 2003). L-asparajin aminoasitinin malign tümörlerin gelişiminde etkili olduğu yapılan deneysel çalışmalarla gösterilmiştir (Urazova vd., 2011). Çünkü Asparajin aminoasiti çeşitli tümörlerin oluşumunda ve gelişiminde önemli bir yere sahiptir.Metabolizmadaki L-asparajinaz enzimi, kandaki asparajini hidrolize ederek tümör hücrelerinin gelişimi ve çoğalması için gerekli protein sentezi ana maddesini ortadan kaldırmaktadır. Günümüzde kanserlerin tedavisi için asparajinaz enzimi kullanılmaktadır (Wang vd., 2004).

5.4. Akrilamid'in Üreme Sistemi Üzerine Etkisi

Akrilamidin sağlık sorunlarına yol açtığı en önemli sistemlerden birisi de üreme sistemidir. Son zamanlarda yapılan hayvan deneylerinde Akrilamid' in yüksek miktarlarının üreme ve sinir sistemini etkilediği belirlenmiştir. Özellikle deney hayvanları ile yapılan bir çalışmada, bu maddenin erkek deney hayvanlarında üreme fonksiyonlarını bozduğu bildirilmiştir (Wang vd., 2010). Yüksek dozlarda Akrilamid' e maruz kalan ratlarda doğurganlığı azaltıcıönemli etkiler gözlenmiştir (Tritscher, 2004; Exon, 2006).Akrilamid ve glisidamid' e maruz kalan hamile annenin bebeğine bu maddeler fetal dolaşım vasıtası ile katılmaktadır. Dolayısıyla bu maddeler cenin maruziyetine sebep olmaktadır (Schettgen vd., 2004; Annola vd., 2008). Hamilelik boyuncabu genotoksik bileşikleremaruz kalmanın cenin sağlığı üzerinde olumsuz birçok etkileri bulunmaktadır (Kütting vd., 2009).

KAYNAKLAR

1. Amrein, T.M., Andres, L., Escher, F., Amado, R. (2007). Occurrence of acrylamide in selected foods and mitigation options. *Food Additives andContaminants*, 24, 13-25.
2. Annola, K., Karttunen, V., Keski-Rahkonen, P., Myllynen, P., Segerback, D., Heinonen, S., Vahakangas, K. (2008).Transplacental transfer of acrylamide and glycidamide are comparable to that of antipyrine in perfused human placenta. *Toxicology Letters,* 182, 50-56.
3. Arisseto, A.P., Figueiredo-Toledo, M.C., Govaert,Y., Loco, J., Fraselles., Degroodt, J.M., Rosseto-Caroba, D.C. (2009). Contribution of selected foods to acrylamide intake by a population of Brazilian adolescents. *LWT-Food Science and Technology,* 42, 207-211.
4. Becalski, A., Lau, B.P.Y., Lewis, D., Seaman, S.W. (2003). Acrylamide in foods: occurrence, sources and modelling. *Journal of Agricultural and FoodChemistry*, 51, 802-808.
5. BesaraTinia, A., Pfeifer, G.P. (2007).A review of mechanisms of acrylamide carcinogenicity. *Carcinogenesis,* 28 (3), 519-528.
6. Blasıak, J., Gloc, E., Woznıak, K., Czechowska, A. (2004). Genetoxicity of acrylamide in human lymphocytes. *Chemico-Biological Interac,* 149, 137-149.
7. Boon, P.E., Mula, A.D., Voet, H., Donkersgoed, G., Brette, M. and Klaveren, J.D. (2005). Calculations of dietary exposure to acrylamide. *Mutation Research*, 580, 143-155.
8. Chen, F., Yuan, Y., Liu, J., Zhao, G., Hu, X. (2008). Survey of acrylamide levels in Chinese foods, *Food Additives and Contaminants,* 1(2), 85-92.
9. Delgado-Andrade, C., Mesias, M., Morales, F.J., Seiquer, and Navarro, M.P. (2012). Assessment of acrylamide intake of Spanish boys aged 11-14 years consuming a traditional and balanced diet. *LWT - Food Science andTechnology*, 46, 16-22.
10. Dybing, E., Sannner, T. (2003). Risk assesment of acrylamide in foods. *Toxicol. Sci.*, 75, 7-15 Oxford University Press.
11. Dybing, E., Farmer, P.B., Andersen, M., Fennell, T.R., Lalljie, S.P.D., Müller D.J.G., Olin, S., Petersen, B.J., Schlatter, J., Scholz, G., Scimeca, J.A., Slimani, N., Törnq, M., Tuijtelaars, S., Verger, P. (2005). Human exposure and internal dose assessments of acrylamide in food. *Food and Chemical Toxicology,* 43, 365–410.

12. Eerola, S., Hollebekkers, K., Hallikainen, A., Peltonen, K. (2007). Acrylamide levels in Finnish foodstuffs analysed with liquid chromatography tandem mass spectrometry.*Molecular Nutrition and Food Research,* 51, 239-247.
13. Eriksson, S. (2005). Acrylamide in food products: Identification, formation and analytical methodology. Ph.D. Thesis, Stockholm University, 91 pp.
14. Exon, J.H. (2006). A review of the toxicology of acrylamide. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Part B, 9, 397-412.
15. Friedman, M. (2003). Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 51 (16), 4504-4526.
16. Friedman, M., Levin, C.E. (2008). Review of methods for the reduction of dietary content and toxicity of acrylamide. *Journal of Agricultural and FoodChemistry,* 56, 6113-6140.
17. Gökmen, V., Palazoğlu, T. K. (2008). Acrylamide formation in foods during thermal processing with a focus on frying.*Food Bioprocess Technology,* 1, 35-42.
18. Heath Jr, C.W., Falk, H., Creech, Jr. JL.(1975). Characteristics of cases of angiosarcoma of the liver among vinyl chloride workers in the United States. *Ann NY Acad Sci.,* 246, 231-236.
19. Hoenicke, K., Gatermann, R., Harder, W., Hartig, L. (2004). Analysis of acrylamide in different foodstuffs using liquid chromatography–tandem mass spectrometry and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *AnalyticaChimica Acta*, 520, 207-215.
20. Iarc, (1994). IARC monographs on the evaluation of carcinogen risks to humans: some industrial chemicals. vol 60, February, Lyon, France, 569 pp.
21. Jung, M.Y., Choi, D. S., Ju, J.W. (2003). A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in french fries. *Journal ofFood Science,* 68, 1287-1290.
22. Kita, A., Brathen, E., Knutsen, S.H., Wicklund, T. (2004). Effective ways of decreasing acrylamide content in potato crisps during processing. *Journal ofAgricultural and Food Chemistry,* 52, 7011-7016.
23. Konings, E.J.M., Baars, A.J., Klaveren, J.D., Spanjer, M.C., Rensen, P.M., Hiemstra, M., Kooije, J.A., Peters, P.W.J. (2003). Acrylamide exposure from foods of the Dutch population and an assessment of the consequent risks. *Food and Chemical Toxicology,* 41, 1569-1579.

24. Kutting, B., Schettgen, T., Schwegler, U., Fromme, H., Uter, W., Angerer, J., Drexler, H. (2009). Acrylamide as environmental noxious agent: A health risk assessment for the general population based on the internal acrylamide burden. *International Journal of Hygiene and Environmental Health,* 212 (5), 470-480.
25. Lingnert, H., Grivas, S., Jagerstad, M., Skog K., Tornqvist, M. Aman, P. (2002). Acrylamide in food: mechanisms of formation and infuencing factors during heating of foods. *Scandinavian Journal of Nutrition,* 46 (4), 159-172.
26. Mestdagh F., Meulenaer B., Peteghem C. (2007). Influence of oil degradation on the amounts of acrylamide generated in a model system and in French fries. *Food Chem.,* 100, 1153-1159.
27. Mojska,H., Gielecin, I., Szponar, L., Oltarzewski, M. (2010). Estimation of the dietary acrylamide exposure of the Polish population. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2090-2096.
28. Mottram, D.S., Wedzicha, B.L., Dodson, A.T. (2002). Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature,* 419, 448-449.
29. Nixon, B.J., Stanger, S.J., Nixon, B., Roman, S.D. (2012). Chronic exposure to acrylamide induces dna damage in male germ cells of mice. *Toxicol. Sci.,* 129 (1), 135-145.
30. Ölmez, H., Tuncay, F., Özcan, N., Demirel, S. (2008). A survey of acrylamide levels in foods from the Turkish market.*Journal of Food Composition and Analysis,* 21, 564-568.
31. Pedreschi, F., Kaack, K., Granby, K., Troncoso E. (2007). Acrylamide reduction under different pretreatments in French fries. *J Food Eng,* 79, 1287-1294.
32. Proenza, A,M,, Oliver, J., Palou, A., Roca, P. (2003). Breast and lung cancer are associated with a decrease in blood cell amino acid content. *J. Nutr. Bioc*., 14, 133-138.
33. Rydberg, P., Eriksson, S., Tareke, E., Karlsson, P., Ehrenberg, L., Tornqvist, M. (2003). Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7012-7018.
34. ScHettgen, T., Kutting, B., Hornig, M., Beckmann, M.W., Weiss, T., Drexler, H., Angerer, J. (2004). Trans-placental exposure of neonates to acrylamide–a pilot study. *International* Archives of *Occupational* and *Environmental Health,* 77, 213-216.

35. Smith, C. J., Perfetti, T. A., Mullens, M. A., Rodgman, A., Doolittle, D.J. (2000). ―IARC group 2A Carcinogens‖ reported in cigarette mainstream smoke. *Food Chem. Toxicol.,* 38, 371–383.
36. Stadler, R., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, P.A., Robert, M.C., Riediker, S. (2002). Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature,* 419, 449-450.
37. Stadler, R.H., Robert, F., Riediker, S., Varga, N., Davidek, T., Devaud, S., Goldmann, T., Hau, J., Blank, I. (2004). In-depth mechanistic study on the formation of acrylamide and other vinylogous compounds by the maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 52 (17), 5550-5558.
38. Surdyk, N., Rosen, J., Andersson, R., Man, P. (2004). Effects of asparagine, fructose, and baking conditions on acrylamide content in yeastleavened wheat bread. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 52, 2047-2051.
39. Taeymans, D., Wood, J., Ashby, P., Blank, I., Studer, A., Stadler, R.H., Gonde, P., Van Eijck, P., Lalljie, S., Lingnert, H., Linblom, M., Matissek, R., Muller, D., Tallmadge, D., O'Brien, J., Thompson, S., Silvian, D., Whitmore, T. (2004). A review of acrylamide: an industry perspective on research, analysis, formation, and control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition,* 44, 323-347.
40. Tritscher, A.M. (2004). Human health risk assessment of processing-related compounds in food. *Toxicology Letters,*149 (1-3), 177-186.
41. Urazova, L.N.,Kuznetsova, T.I., Boev, R.S.,Burkova, V.N. (2011). Efficacy of natural L-asparagine in the complex therapy for malignant tumors in experimental studies. *Exp. Oncol.,* 33 (2), 90-93.
42. Wang, L.B., Shen, J.G., Zhang, S.Z., Ding, K.F., Zheng, S. (2004). Amino acid uptake in arteriovenous serum of normal and cancerous colon tissues. *World J. Gastroenterol,* 10(9), 1297-1300.
43. Wang, H., Huanga, P., Lie, T., Li, J., Hutzc, R.J., Li, K., Shi, F. (2010). Reproductive toxicity of acrylamide-treated male rats.*Reproductive Toxicology*, 29, 225-230.
44. Wenzl, T., Beatriz De La Calle, M., Anklam, E. (2003). Analytical methods for the determination of acrylamide in food products: a review. *Food Additives and Contaminants,* 20 (10), 885-902.
45. Vattem, D. A., Shetty, K. (2003). Acrylamide in food: a model for mechanism offormation and its reduction. *Innovative Food Science and Emerging Technologies,*4,331-338.

46. Yaylayan, V.A., Wnorowski, A., Locas, C.P. (2003). Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide. *Journal of Agricultural and FoodChemistry*, 51, 1753-1757.
47. Yuan, Y., Zhao, G., Chen, F., Liu, J., Wu, J., Hu, X. (2008). Correlation of methylglyoxal with acrylamide formation in fructose/asparagine Maillard reaction model system. *Food Chem.*, 108, 885-890.
48. Zhang, Y., Zhang, G., Zhang, Y. (2005). Occurrence and analytical methods of acrylamide in heat-treated foods - Review and recent developments. *J. Chromatogr. A,* 1075 (1-2), 1-21.
49. Zhang, Y., Zhang, Y. (2008). Effect of natural antioxidants on kinetic behavior of acrylamide formation and elimination in low-moisture asparagine–glucose model system.*Journal of Food Engineering,* 85,105-115.
50. ZyzaK,D.V., Sanders, R.A., Stojanovic, M., Tallmadge, D.H., Eberhart, B.L., Ewald, D.K., Gruber, D.C., Morsch, T.R., Strothers, M.A., Rizzi, G.P., Villagran, M.D. (2003). Acrylamide formation mechanism in heated foods. *Journal of Agricultural and FoodChemistry,* 51, 4782-4787.

TRİCHODERMA TÜRLERİNİN BİYOTEKNOLOJİK UYGULAMALARI

Elif YÜRÜMEZ CANPOLAT[1]
Yunus BOZKURT[2]

[1]Öğr. Gör. Dr., Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü,
elif.yurumez@ohu.edu.tr
[2]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Biyoteknoloji Bölümü,
yunus.boozkurt@gmail.com

1. Giriş

Toprağın canlı kısmını oluşturan mikroorganizmaların toprak yapısının dönüşümü ve gelişiminde görev aldıkları bilinmektedir. *Trichoderma* sp., toprakta ve bazı bitki köklerinde yaygın olarak bulunan mantarlar arasında yer almaktadır. *Trichoderma* cinsine ait mantarlar, çok çeşitli biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmalarına izin veren, önemli ölçüde beslenme çok yönlülüğü ile karakterize edilmektedir (Kidwai ve Nehra, 2017; Sharma vd, 2019).

Bitki patojeni olan mantarlara karşı biyokontrol kapasitesi geniş çapta araştırılmaktadır (Medeiros vd., 2017; Saravanakumar vd., 2017). Ağır metaller, organometalik bileşikler, siyanür ve atık sular gibi birçok zirai kimyasal ve toksik maddeye karşı direnç gösterirler. Farklı ekolojik koşullara adapte olmaları gibi özellikleri de bulunmaktadır. Tropikal yağmur ormanlarının zengin ve geniş habitatı gibi farklı ortamlarda gelişebilirken, biyoteknolojik bir fermentörde veya çalkalamalı şişede karanlık ortamda da gelişebilirler. *Trichoderma*lar, kolayca kolonileşebilecekleri için bitki köklerinde bulunmaları tercih edilir. Bitki köklerine kolonize olmalarının yanı sıra, çeşitli kök parazitlerine saldırabilir ve çevredeki diğer mantarlardan besin alabilirler (Poveda vd.,2019).

Son zamanlarda morfoloji, aseksüel sporülasyon aparatı ve moleküler yaklaşımlardaki farklılıklara bağlı olarak *Trichoderma* sayısı, dokuzdan yaklaşık otuz üçe çıkmıştır. *Trichoderma'*lar, substratı verimli bir şekilde kullanmaları, antibiyotikler, enzimler ve endüstriyel değeri olan diğer ikincil metabolitler üretme kapasiteleri ile habitatlarının başarılı üyeleri arasındadır. Ayrıca, bu türlerin farklı organik ve inorganik toksik kirleticileri biyolojik olarak arıtılması için de kullanılabilecekleri araştırılmaktadır.

2. *Trichoderma* sp.'nin genel özellikleri

Trichoderma ilk olarak Almanya'da cins düzeyinde Persoon tarafından 1794'te teşhis edilmiştir. Bununla birlikte, Persoon'un *Trichoderma* sınıflandırması, *Puccinia*, *Mucor* ve *Ascobolus* gibi diğer mantarları ve *Physarum*, *Trichia* ve *Stemonitis* gibi bazı balçık küflerini de içermekteydi (Klein ve Eveleigh, 2002). *Trichoderma*'nın tüm suşları, 1969'a kadar Bisby'e göre *T. viride* üyeleri olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle 1969'dan önce belirlenen taksonların çoğu muhtemelen yanlış tanımlanmıştır (Druzhinina ve Kubicek, 2005). Rifai, *Trichoderma'*lar üzerinde yaptığı çalışmalarda *T. harzianum*'un da yer aldığı toplam dokuz tür belirlemiştir. Bissett ise 1984-1992 yılları arasında dokuz yeni tür daha belirlemiştir (Aydın, 2015). Druzhinina ve Kubicek, *Trichoderma* funguslarındaki tür kavramlarını ve biyolojik çeşitliliği kapsamlı bir şekilde gözden geçirmiştir. Yazarlar, *Trichoderma* funguslarının morfolojik

olarak ayırt edilmesinin zor olduğunu, ancak filogenetik sınıflandırmanın hızla 100'e ulaştığını belirtmişlerdir. *Trichoderma*'nın morfoloji temelli taksonomisi, moleküler tekniklerin, özellikle de ITS bölgesinin dizi analizi ile yeniden değerlendirilmiştir (Lieckfeldt vd, 2002). Son yıllarda TrichOKEY ve TrichoBLAST'ın geliştirilmesi, oligonükleotid DNA barkoduna dayalı *Trichoderma* ve *Hypocrea*'nın tanımlanmasını kolaylaştırmıştır (Druzhinina, 2006).

Trichoderma türleri, hemen hemen tüm ılıman ve tropik topraklarda bulunan yeşil sporlu Ascomycetes üyeleridir. Genellikle çürüyen bitki materyalinde ve bitkilerin rizosferinde bulunabilirler (Schuster ve Schmoll, 2010). *Trichoderma* cinsi Ascomycota'ya ait *Hypocreaceae* familyası içinde yer almaktadır. *Trichoderma* kolonileri üreme sırasında hızla yayılmakta ve başlangıçta saydam, şeffaf olarak gelişmektedir. Gelişmesi ilerleyen zamanlarında karakteristik yeşilimsi misel oluşumlarıyla karakterize edilirler. *Trichoderma* türü genellikle serbest olarak toprakta gelişebilen bir fungus olarak düşünülmesine rağmen, birtakım veriler *Trichoderma* türlerinin diğer patojen funguslar gibi fırsatçı, bazı bitkiler ile ortak yaşayabilen bir organizma olduğunu da göstermektedir (Aydın, 2015).

Trichoderma türlerinin kuvvetli mikoparazitik etki göstermeleri ve oluşturdukları antibiyotiklerin de verimli olması son yıllarda araştırmacıların *Trichoderma*'lar üzerinde yoğun çalışmalara yönelmelerine yol açmıştır. Diğer taraftan, *Trichoderma*'ların antifungal etkileri ortaya konulmuş, böylece günümüze kadar potansiyel biyokontrol etmeni olarak çeşitli yönleriyle incelenmiştir. Günümüzde, *Trichoderma* türlerinin, mantarları, omurgasızları ve bakterileri içeren çeşitli toprak fitopatojenlerine karşı antagonistik etkileri bilinmektedir. *Trichoderma* türlerinin biyokontrol potansiyellerinden tam olarak yararlanılması, yerli bitkilerin, sera bitkilerinin ve tarımsal ürünlerin büyümesini kolaylıkla sağlayabilmektedir (Verma vd., 2007).

3. Biyoteknolojide Kullanımları

3.1. Bitki destekleyicileri olarak *Trichoderma* sp.'ler

Biyolojik gübreler, zararlı çevresel etkilere neden olmadan toprak verimliliğini, mahsul verimliliğini ve verimi artırmak için pazarlanan kimyasal gübrelere göre çevre dostu alternatiflerdendir (Hermosa vd., 2012). Biyolojik gübreler, bitkilerin rizosferini kolonize edebilen, bitki büyümesini teşvik edebilen ve çeşitli mekanizmalar yoluyla biyotik ve abiyotik streslere karşı toleranslarını artırabilen *Trichoderma* sp. gibi mikroorganizmalara dayanmaktadır. *Trichoderma* sp. türleri, konak bitkilerin metabolizmasında önemli değişikliklere neden olabilen, böylece bitki büyümesini artıran ve çeşitli hastalıklara karşı bitki savunmasını aktifleştiren çok yönlü bitki ortak yaşamları oluşturabilmektedir.

Ekonomik ve çevre dostu bitki büyüme destekleyicisi olarak iyi bilinen ve mahsul üretiminde artışa yol açan *Trichoderma* sp. türlerinin, genel olarak endofitik özellikte olduklarından söz edilmektedir (Harman vd., 2019; Patel vd., 2019). Artan kök ve sürgün biyokütlesinin büyüme teşvikinin en yaygın ifadesi olup, buna ek olarak bitki morfolojisi ve gelişiminde değişiklikler oluşturdukları da belirtilmektedir. Büyüme teşvikinin, mahsul tipi, yetiştirme koşulları, aşılama oranı ve formülasyon şekli dahil olmak üzere çeşitli sınırlayıcı faktörler nedeniyle oldukça değişken olabildiği de vurgulanmıştır. Pek çok *Trichoderma* biyoinokulantlarının, daha fazla performans kararlılığı oluşturmaları nedeniyle suş karışımları ticari olarak temin edilebilmeleri mümkün olmaktadır. Patojenlerin kontrolü için artan besin alımı, artan karbonhidrat metabolizması, fotosentez ve fitohormon sentezi dahil olmak üzere büyüme teşvikini açıklamak için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. *Trichoderma*'lar, indol asetik asit, giberellik asit ve etilen gibi hormonların dengesini etkileyerek büyümeyi uyardıkları belirtilmektedir (Hajieghrari ve Mohammadi, 2016).

Trichoderma sp., bitki büyümesini ve gelişimini artırmak için topraktaki mikrobiyal topluluğu iyileştirmek için yararlı oldukları ifade edilmektedir. Kamaruzzaman vd. (2016), *Trichoderma harzianum* suşlarının fıstık bitkilerinde erken büyümeyi uyarabildiğini ve potansiyel olarak bu suşların artan mahsul verimliliğine neden olmalarından dolayı tarımda biyodestekleyici olarak kullanılabilecekleri belirtilmiştir. Mahsul bitkilerinin köklerinde, *Trichoderma* gibi endofitik mantarları tarafından kolonizasyon oluştuğunda, bitkilerin fotosentezini etkileyen genlerin ve pigmentlerin regülasyonunun indüklendiği ifade edilmiştir. Bir araştırmada *T. harzianum* T-22 suşu ile muamele edilmiş mısır köklerinin, muameleden birkaç ay sonra muamele edilmemiş bitkilere kıyasla yaklaşık iki kat daha uzun olduğu bildirilmiştir. Mayo vd. (2015) tarafından, *T. harzianum* T019 suşunun bitki savunması ile ilgili genlerin ekspresyonunu indüklediği ve fasulye bitkilerinde daha yüksek seviyede ergosterol üretiminin gerçekleştiği, patojen varlığında bitki büyümesi ve savunması üzerindeki olumlu etkilerin varlığı gösterilmiştir. Rao vd. (2015) tarafından, baklagil tohumlarının *T. viride* ile muamele edilmesinin, bu baklagillerdeki savunma mekanizmalarını etkileyerek sistemik direnci indüklediği öne sürülmüştür. Saravanakumar vd. (2016), T*richoderma*'nın jasmonat/etilen sinyal yollarıyla ilgili genlerin ekspresyonunu artırarak mısırdaki Curvularia yaprak lekesine karşı sistematik direnci (ISR) indüklediğini bildirmiştir. Vinale vd. (2014), farklı *Trichoderma* sp.'den (*T. viride, T. atroviride, T. Harzianum* ve *T. koningii*) izole edilmiş piron 6-pentil-2H-piran-2-one'ın çeşitli bitki patojen mantarlarına karşı hem *in vivo* hem de *in vitro* antifungal aktiviteler gösterdiğini bildirmiştir. Harman vd. (2004), *Pythium ultimum*'a karşı yüksek aktiviteye sahip olan *Trichoderma virens*'ten gliovirin

izole etmiştir. Mari vd. (2012), *Trichoderma harzianum*'un bir suşunun antifungal maddeler ürettiğini bildirmiştir. Vinale vd. (2016), *Trichoderma*'nın toprak pH'ını azaltan, fosfatların, mikro besinlerin, demir, magnezyum ve manganez gibi mineral bileşenlerin çözünürlüğünü artıran glukonik ve sitrik asitler üretebildiğini bildirmiştir.

Trichoderma türlerinin bitki büyümesi üzerindeki yararlı etkilerini açıklamak için, zararlı kök mikroorganizmalarının kontrolü, bitki hormonları gibi büyümeyi uyarıcı faktörlerin doğrudan üretimi ve gelişmiş kök büyümesi yoluyla besin alımının artmasını içeren birkaç olası mekanizma önerilmiştir. *Trichoderma* sp.'nin bitki hastalıklarını baskılamanın yanı sıra su ve mineral alımını artırarak bitki büyümesini teşvik ettiği de bilinmektedir. *Trichoderma* sp. tarafından kök kolonizasyonu, bitki proteomunda ve metabolomunda önemli değişikliklere neden olup, ekin üretkenliğinin ve abiyotik/ biyotik streslere karşı toleransının artmasıyla sonuçlandığı belirtilmiştir (Shoresh vd., 2010). Bununla birlikte, *Capsicum annuum* (Islam vd., 2011), *Helianthus annuus* (Nagaraju vd., 2012), *Solanum lycopersicum* (Jogaiah vd., 2013), *Cucumis sativus* (Islam vd., 2013) ve *Allium cepa* (Abdelrahman vd., 2016) gibi *Trichoderma* sp. ile etkileşim içindeki bitkilerin yalnızca fizyolojik ve biyolojik olarak yeniden programlanmasına dikkat çekilmektedir.

Son zamanlarda, Soliman vd. (2020), *Trichoderma* türlerinin aşılanmasının prolin, glutatyon, protein sentezini arttırdığını ve membran stabilitesini arttırmanın yanı sıra nispi su içeriğini arttırdığı ve *Cucurbita pepo* fidelerinde tuz stresi altında hidrojen peroksit oluşumunu azalttığı bildirilmiştir. *Trichoderma*'nın tuz stresini hafifletmedeki potansiyel mekanizması bazı sonuçlar ışığında tartışılabilmektedir. Elkelish vd. (2019), tuz stresi koşulları altında, *Trichoderma* sp.'nin Mg^{2+} gibi temel elementlerin alımını geri kazandırdığını ve tuzlu koşullar altında negatif olarak biriken Na alımını engellediğini bulmuştur. Birçok çalışmada, tuz stresine maruz kalan bitkilerle ilişkilendirilen *Trichoderma*'ların a-naftalin asetik asit (NAA), indol-3-asetik asit (IAA), indol-3-butirik asit (IBA) ve sitokinin gibi daha yüksek miktarlarda bitki büyüme düzenleyicileri sentezlemek için tetiklendiği belirtilmiştir (Rawat vd., 2013). Ayrıca, *Trichoderma* salisilik asit ve jasmonik asit gibi fitohormonları da indüklemektedir (Martínez-Medina vd., 2011). Bazı araştırıcılar tarafından, *Trichoderma* sp.'nin tuz stresi sırasında absisik asit oluşumunu azalttığı ve ayrıca sitokininlerin kökten sürgüne kadar olan sistemi boyunca hareketini kolaylaştırdığı bulunmuştur (Hashem vd., 2014). Brotman vd. (2013), tuzlu koşullar altında tolerans mekanizmasını geliştirmek için oksitlenmiş askorbatı geri kazanmak için antioksidan mekanizmasının aktivasyonunda *Trichoderma*'nın rolünü araştırmıştır. Tuz stresi altındaki bitkilerin *Trichoderma*

ile muamele edilmesinden sonra GSH (glutatyon)/GSSG (glutatyon disülfit) oranını arttırdığı ve serbest radikaller ve sitotoksik bileşikler için bir söndürücü bir görevi gördüğü gösterilmiştir. Bu nedenle hücrenin oksidatif hasardan korunmasına yardımcı olmaktadır (Foyer vd., 2003). Brotman vd. (2010) tarafından, tuz stresi altında, *Trichoderma*'nın konak bitkilerde değişiklikler oluşturduğu ve bu değişikliklerin esas olarak stresle ilişkili genler ve proteinlerle ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bitki fidelerinin *Trichoderma* ile aşılanması, MDAR, APX1 ve GST genlerinin ekspresyonunu önemli ölçüde indüklediği ve antioksidan mekanizmanın tuzluluğun neden olduğu oksidatif strese karşı hareketini tetiklediği bildirilmiştir.

3.2. Biyokontrol ajanları olarak *Trichoderma* türleri

Trichoderma türleri fitopatojenlere karşı antifungal etkileri nedeniyle biyokontrol ajanları olarak geliştirilmektedir. Tarımda biyolojik kontrol ajanı olarak, bitki patojenlerine müdahale eden antagonistik organizmaların kullanımı şeklinde, tehlikeli kimyasal pestisitlerin neden olduğu sorunların üstesinden gelmek için bir alternatif ve ekolojik bir yaklaşım olarak görülmektedir. *Trichoderma*'lar, hücre dışı kitinazlar, β-1-3 glukanazlar ve proteazlar salgılayan etkili bir biyokontrol ajanlarıdır. Çalışmalar, *Trichoderma*'nın kuraklık, tuzluluk ve ağır metaller gibi çeşitli abiyotik streslerin varlığında bitki performansını iyileştirebileceğini göstermiştir. *Trichoderma*'nın çeşitli etki biçimlerinin moleküler temelini anlamak, bitki hastalıklarının daha iyi bir şekilde kontrolüne yol açabileceği düşünülmüştür (Elkhateeb vd., 2018). Abo-elousr vd. (2014), soğan saplarından izole edilen *Trichoderma harzianum*'un *in vitro* soğan mor lekesi patojeni olan *Alternaria porri*'ye karşı antagonistik aktivite gösterdiğini bildirmiştir. *Trichoderma* sp.'nin güçlü fırsatçılar olduğu, hızlı büyüyen, sporlar, hücre duvarı litik enzimleri salgılayan ve alan, besinler ve ışık için oldukça rekabetçi bir ortamda bile güçlü antibiyotik üreticileri olduğu bilinmektedir (Montero-Barrientos vd., 2011). Bu özellikler *Trichoderma*'nın farklı habitatlarda rahatlıkla gelişmelerini sağlamaktadır. Gal-Hemed vd. (2011), farklı deniz *Trichoderma* suşlarını izole etmişler ve halotolerant biyokontrol ajanları olarak potansiyellerini incelemişlerdir. Bitkilerde sistemik savunma tepkilerini indükleyen *Rhizoctonia solani*'ye karşı etkili oldukları bulunmuştur. *Trichoderma* türleri, birçok kültür bitkisinde *Fusarium oxysporum*'un neden olduğu hastalıkların düzeyini kontrol etmede etkilidir (Verma vd., 2007). Bununla birlikte, *Fusarium oxysporum*'un neden olduğu hastalık kontrol düzeylerinin farklı *Trichoderma* suşları içinde değişken olduğu tespit edilmiştir (Marzano ve Gallo, 2013).

3.3. Biyoremediasyon ajanları olarak *Trichoderma* türleri

Suyu ve toprağı büyük ölçüde etkileyen dünya çapında bir sorun, ksenobiyotik bileşiklerin kontaminasyonudur. Ksenobiyotikler, biyolojik sisteme yabancı olan kimyasal maddelerdir. Plastikler, yüzey aktif maddeler ve silikonlar vb. dahil olmak üzere çeşitli kirleticilerin yanı sıra pestisitler, çözücüler, hidrokarbonlar, poliklorlu aromatikler gibi farklı ksenobiyotik sınıfları bulunmaktadır. Bazı kimyasal, fiziksel ve/veya biyolojik tekniklerle bu zararlı kirleticilerin uzaklaştırılması önemlidir. Bu kirleticilerin uzaklaştırılması için uygun bir yöntemin seçimi, kirleticilerin türü kadar toprak özellikleri de dahil olmak üzere bazı faktörlere bağlıdır. Kirleticilerin farklı ortamlardan uzaklaştırılması için kimyasal indirgeme, iyon değişimi, çökeltme ve buharlaşma geri kazanımı ile, elektrokimyasal arıtma en yaygın olarak uygulanan yöntemler arasındadır. Bu geleneksel yöntemlerin, geri kazanım işleminin yüksek fiyatı, arıtma sırasında gereken yüksek enerji, eksik kirletici uzaklaştırma ve ayrıca diğer toksik yan ürünlerin üretimi dahil olmak üzere birçok dezavantajı bulunmaktadır. Bu nedenle, biyoremediasyon uygulamaları, kirleticilerin giderilmesi için, yalnızca kirleticileri bertaraf eden veya stabilize eden diğer iyileştirme tekniklerine kıyasla daha düşük maliyetli alternatif bir çözüm sağlayabilmektedir. Birçok mikroorganizma, toksik metalleri tolere etme yeteneği sergilemektedir. Mantarlar ise büyük mikrobiyal biyokütleye sahip oldukları için bu toksik metalleri bulundukları ortamdan uzaklaştırma kapasitesine sahiptir (Cao vd., 2008).

Trichoderma sp. verimli toprak kolonizasyonuna ve yüksek oranda biyolojik bozunma ortaya koyma potansiyeline sahiptir. Çeşitli *Trichoderma* izolatlarının As, Ni ve Zn'yi tolere etme yeteneklerinin olduğu gösterilmiştir (Tripathi vd., 2013). Yapılan başka bir çalışma bazı *Trichoderma* suşlarının, birden fazla metali tolere edebileceğini bildirmiştir. Errasquin ve Vazquez (2003), bu mantar türünün atık sudan ağır metal biriktirme yeteneğinin, toksik metalin biyosorpsiyonuyla sonuçlanan mikrobiyal hücre duvarındaki çeşitli biyopolimerlerde bulunan negatif yüklü grupların varlığı ile ilişkili olabileceğini bildirmiştir. Ek olarak, *Trichoderma*'nın bazı türleri, enerjiye bağlı metal akışı yoluyla biyolojik birikim yoluyla arsenik, kadmiyum, bakır, çinko gibi çeşitli toksik ve ağır metalleri tolere edebilmiştir (Zeng vd., 2010).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'ler) güçlü çevresel kirleticilerdir ve üç veya daha fazla benzen halkasından oluşan en tehlikeli kanserojen kimyasallar arasındadır. Bazı topraklar, endüstriyel veya kanalizasyon atıkları gibi çeşitli nedenlerle ve kömür gazlaştırma gibi ilkel endüstriyel faaliyetler nedeniyle bu tehlikeli bileşiklerle kirlenmektedir (Cerniglia, 1993). PAH'ların, çevredeki topraklara ve organik maddeye çok az çözünür ve güçlü bir şekilde bağlı olan hidrofobik kirleticiler olduğu iyi bilinmektedir. Beş veya daha fazla halkadan

oluşan PAH'ların mikroorganizmalar tarafından parçalanması çok zordur (Matsubara vd., 2006). Fakat, PAH'ların bozulmasına çeşitli mikroorganizmalar aracılık edebilmektedir. Bazı *Trichoderma* izolatlarının, *in vitro* sistemler aracılığıyla ham petrolü (COil), fenantrenini (PHE) ve naftalini (NAPH) tolere edebildiği belirlenmiştir. Bu maddelere maruz kaldıklarında *Trichoderma* suşları arasında önemli farklılıklar belirlenmemiş, ancak bu suşların bu ksenobiyotiklerden herhangi birinin farklı dozlarına maruz kaldıklarında değişkenlikler tespit edilmiştir (Oros vd., 2011). Yapılan bir çalışma, *Trichoderma ressei*'nin dizel ile kirlenmiş toprakta bitki büyümesini teşvik etme potansiyelini göstermiş ve bu işlem, petrol türevleri ile kirlenmiş toprak için etkili bir çözüm sağlamıştır (Mishra ve Nautiyal, 2009).

Pestisit uygulamasının, çevrede çok fazla miktarda zirai kimyasalların ortaya çıkmasına neden olduğu bilinmekte olup, bu tip bileşiklerin tarımsal faaliyetlerde kullanımı, insan sağlığında çeşitli olumsuzlukların çıkmasına neden olan bir kontaminasyon kaynağı haline gelmiştir. Bu nedenle pestisitlerin ortamlardan uzaklaştırılması ayrı bir çalışma alanı olmuştur (Selimoğlu vd. 2012). *Trichoderma* dahil olmak üzere farklı mantarlar, toksik aromatik bileşiklerin parçalanmasından sorumlu reaksiyonları katalize eden hücre dışı enzim sistemleri nedeniyle toksik bileşiklerin çıkarılmasında oldukça etkilidir. Mantarlar ayrıca DDT klordan ve lindan gibi toprakta bulunan pestisit kalıntılarının da dahil olduğu çeşitli kimyasalları parçalayabilmektedir (Zhou vd., 2007). Katayama ve Matsumura (1993), tarafından yapılan çalışmada, *Trichoderma harzianum*'un DDT, dieldrin, endosulfan, pentaklorofenol ve pentakloronitrobenzen gibi bazı tarımsal kimyasalları parçaladığı, ancak heksaklorosikloheksanı parçalayamadığı bildirilmiştir. Tian ve Chen (2009) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, tarımsal kimyasallar ile kirlenmiş toprakta bulunan, pestisite toleranslı *Trichoderma* sp. T32 suşunun, karbendazimi parçalama kabiliyeti gösterdiği bildirilmiştir. *Trichoderma*'ların toksik kirleticilerin biyolojik olarak giderilmesindeki rolünü araştırmak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

3.4. *Trichoderma* türleri tarafından enzim üretimi

Filamentli mantarlar, hücre dışı protein üretimi için yüksek kapasiteleri nedeniyle endüstriyel enzimler için değerli kaynaklardır (Jun vd., 2011). Benzinin lignoselülozik etanol ile değiştirilmesi son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bununla birlikte, lignoselülozu fermente edilebilir şekerlere hidrolize etmenin yüksek maliyetli olması, bu işlemin karşı karşıya kaldığı büyük bir problemdir (Farrell vd., 2006). Bu nedenle, daha ucuz selülolitik enzim kaynakları bulmak gerekmektedir. *Trichoderma reesei*, selülolitik enzimlerin

etkili üreticilerinden biridir (Juhasz vd., 2005; Sehnem vd.,2006). *Trichoderma reesei* türünün, büyük miktarlarda selülaz ürettiği ve pentoz şekerlerini de içeren çok çeşitli karbon kaynaklarını kullandığı belirtilmiştir (Kubicek vd., 2009). Ayrıca, *T. viride*, *T. koningii* ve *T. virens* dahil olmak üzere diğer *Trichoderma* türleri de selülaz üretebilmektedir. Fakat *Trichoderma reesei* tarafından üretilen selülazlar, özellikle selülozik atıklardan ikinci nesil biyoyakıtların üretimi ile ilgili önemli endüstriyel ürünlerdir (Bhale ve Rajkonda, 2012). Bu nedenle, *Trichoderma* türleri bu sorunun üstesinden gelebilecek çok umut verici bir selülolitik enzim kaynağı olarak düşünülebilir.

Trichoderma türlerinin amilaz üretim yeteneği üzerinde de araştırmalar yapılmıştır. Yüksek amilaz aktivitesi *T. viride* türünde gösterilmiştir. Ayrıca, *T. harzianum*, *T. koningii* ve *T. Pseudokoningii* türlerinin de amilaz üretebildiği bildirilmiştir (de Azevedo vd., 2000). Yapılan başka bir çalışma, *Trichoderma* cinsine ait bir suşun lipaz aktivitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Birçok mantar türü lipaz üretebilmektedir. Lipaz, gliserolün esterlerini tercihen uzun zincirli yağ asitleri ile hidrolize eden suda çözünür enzimlerdir. Lipazlar; deterjan, gıda, ilaç ve kimya endüstrileri dahil olmak üzere birçok endüstride önemlidir (Gopinath vd., 2013). Mikrobiyal lipazlar, substrat özgüllüklerinin yanı sıra farklı kimyasal ve fiziksel koşullar altında kararlılıkları nedeniyle büyük endüstriyel önem kazanmıştır (Johri vd., 1990). Test edilen *Trichoderma* türleri arasında birçok tür değişken miktarlarda lipaz üretmiştir. *T. pseudokoningii* en yüksek lipaz aktivitesini gösterirken, bunu *T. koningii* izlemiştir. Ayrıca *T. harzianum* ve *T. virens* türlerinin de lipaz enzimi üretme yeteneğine sahip oldukları belirlenmiştir (Ülker vd., 2011).

Pektinazlar, meyve ve tekstil endüstrilerinin önemli enzimlerindendir. Bu enzimler, bitki dokularının kompleks polisakkaritlerini galakturonik asitler gibi daha basit moleküllere hidrolize etmektedir. Pektinazlar, evlerde kullanılan ilk enzimler arasındadır. Ancak 1930 yılında özellikle meyve suları ve şarapların hazırlanmasında ticari önemleri ortaya konmuştur. Günümüzde pektinazlar, pektinin (bitki hücrelerinde yapısal polisakkaritler olarak bulunan kompleks moleküllerin) parçalanmasından sorumlu olduklarından, bu enzimler ticari açıdan önem kazanmaktadır. Pektinazlar, şarap, meyve suyu ve tekstil endüstrilerinin ayrılmaz bir parçasını temsil etmektedir (Yadav vd., 2009). Ayrıca, birçok biyoteknolojik uygulamada kullanılmaktadır. *Trichoderma* türlerinin pektinaz aktivitesi de tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar, *T. virens*, *T. koningii*, *T. viride* ve *T. pseudokoningii*'nin farklı miktarlarda pektinaz ürettiğini göstermiştir. *Trichoderma* türlerinin yüksek oranda hidrolitik enzim üretebilmeleri geniş endüstriyel uygulamalar için önem arz etmektedir.

3.5. *Trichoderma* türleri tarafından antibiyotik üretimi

Siklosporin A, anti-inflamatuar, immünosupresif, antifungal ve antiparaziter özelliklere sahip siklik undekapeptitlerin bir üyesidir (Sallam vd., 2005). Kemik iliği transplantasyonunda "graft-versus host" reaksiyonlarının önlenmesi ve tedavisinde, böbrek, kalp ve karaciğer organ nakillerinin reddinin önlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Park vd., 2006). Siklosporin A başlangıçta bir antifungal antibiyotik olarak geliştirilmiştir (Deo vd., 1984). Siklosporinler, 11 amino asitten oluşan siklik peptitlerdir ve siklosporin A, bunların ana bileşenini temsil etmektedir. Siklosporin A, 1202,6'lık bir moleküler ağırlığa sahiptir ve 2 numaralı karbonda bulunan amino asit türü ile geri kalan siklosporinlerden ayrılır. Siklosporin A, ilk olarak *Tolypocladium inflatum*'dan izole edilmiştir (Gams, 1971). Daha sonra, *Aspergillus terreus*, *Cladosporium columbinum*, *Penicillium fallutanum*, *Cylindrocarpon lucidum* ve birçok *Trichoderma* türü dahil olmak üzere farklı mantar türleri kullanılarak fermantasyon yoluyla siklosporin A üretimi tespit edilmiştir (Azam vd., 2012; Anjum vd., 2012). *Trichoderma polysporum* (Linx ex Pers.) *rifai*'nin hem Siklosporin A'nın (ana bileşen olarak) hem de Siklosporin C'nin üreticisi olduğu bildirilmiştir (Rüegger vd., 1976). Benzer şekilde, *Trichoderma harzianum*, siklosporin A ürettiği bulunmuştur (Azam vd., 2012). Güçlü ilaçlar grubunda olan siklosporinler, sürekli çalışmalara dahil edilmektedir. Son zamanlarda, birçok çalışma, siklosporinin SARS ve MERS gibi çeşitli koronavirüslerin replikasyonunu inhibe ettiği *in vitro* olarak belirlenmiştir. Özellikle, siklosporin analoğu olan alisporivir'in, *in vitro* olarak SARS-CoV-2 inhibitörü olduğu bildirilmiştir (Poulsen vd., 2020).

4. Sonuç

Sürdürülebilir ekonomi ve çevrenin korunması, her zamankinden daha fazla günlük hayatımızda baskın konulardır ve kirlenmiş araziler veya iklim değişikliğinin neden olduğu felaketler hakkında endişe verici raporlar birbirini takip etmektedir. Bugün dünyada kullanılan enerjinin % 87'si doğal gaz, petrol ve kömür gibi yenilenemeyen kaynaklardan sağlanmaktadır. Temiz biyolojik yakıt üretimi, fosil yakıtlara olan ihtiyacı azaltmak için teşvik edilse de özellikle gıda için de gerekli hammaddeler olan topraklardan kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda, örneğin *T. reesei* tarafından üretilen selülazlar ve hemiselülazlar yardımıyla tarımsal atıklardan ikinci nesil biyolojik yakıtların üretilmesi ve elde edilen oligosakkaritlerin maya tarafından fermantasyonu alternatif bir strateji olarak sunulmaktadır.

Trichoderma türleri ile biyolojik kontrolün araştırılmasının en önemli sebebi, sürdürülebilir olmasıdır. Bu cinsin çok sayıda türü ticari biyofungisit olma potansiyeline sahiptir. Bu araştırma alanındaki zorluk, bu süreç için anahtar faktörlerin belirlenmesi yoluyla belirli bir izolatın biyokontrol etkinliğinin belirlenmesinde güvenilir tarama tekniklerinin geliştirilmesi olacaktır. Bununla birlikte, çevre için gerçekten yararlı bir etki sağlamak için tek (veya birkaç) mantar türünün tarımda yaygın olarak uygulanmasının ekolojik etkilerinin araştırılması gerekmektedir. *Trichoderma* türleri yeşil ve beyaz biyoteknoloji alanlarında enzimlerin ve antibiyotiklerin çevresel açıdan güvenli üretimi için giderek daha önemli hale gelmektedir. Bu endüstriyel uygulamalar, aynı zamanda, yeni ve değerli metabolitleri ve enzimleri sürekli olarak üretilmesi sağlayacaktır. Bu amaçla uygulamaya konulacak çeşitli süreçlerden ve verimliliğin artırılmasına yönelik uygun maliyetli girdilerden de faydalanacaktır. Son olarak, *Trichoderma*'lar için mevcut ve çeşitli fizyolojik özellikler üzerinde yapılacak kapsamlı yeni çalışmalar, bu mantarları hem endüstriyel ürünlerin üretimi ve diğer kullanımları için çok yönlü model organizmalar haline getirecektir.

KAYNAKLAR

1. Kidwai, M. K., & Nehra, M. (2017). Biotechnological applications of *Trichoderma* species for environmental and food security. Plant biotechnology: recent advancements and developments, 125-156.
2. Sharma, S., Kour, D., Rana, K. L., Dhiman, A., Thakur, S., Thakur, P., ... & Singh, K. (2019). *Trichoderma*: biodiversity, ecological significances, and industrial applications. In Recent advancement in white biotechnology through fungi (pp. 85-120). Springer, Cham.
3. Medeiros, H. A. D., Araújo Filho, J. V. D., Freitas, L. G. D., Castillo, P., Rubio, M. B., Hermosa, R., & Monte, E. (2017). Tomato progeny inherit resistance to the nematode *Meloidogyne javanica* linked to plant growth induced by the biocontrol fungus Trichoderma atroviride. Scientific reports, 7(1), 1-13.
4. Saravanakumar, K., Li, Y., Yu, C., Wang, Q. Q., Wang, M., Sun, J., ... & Chen, J. (2017). Effect of *Trichoderma harzianum* on maize rhizosphere microbiome and biocontrol of *Fusarium* Stalk rot. Scientific reports, 7(1), 1-13.
5. Poveda, J., Hermosa, R., Monte, E., & Nicolás, C. (2019). *Trichoderma harzianum* favours the access of arbuscular mycorrhizal fungi to non-host Brassicaceae roots and increases plant productivity. Scientific reports, 9(1), 1-11.
6. Klein, D., & Eveleigh, D. E. (2002). Ecology of *Trichoderma*. *Trichoderma* and *gliocladium,* 1, 57-74.
7. Druzhinina, I., & Kubicek, C. P. (2005). Species concepts and biodiversity in *Trichoderma* and *Hypocrea*: from aggregate species to species clusters?. Journal of Zhejiang University. Science. B, 6(2), 100.
8. Aydın, M. H. (2015). Bitki fungal hastalıklarıyla biyolojik savaşta *Trichoderma*'lar. Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi, 2(2), 135-148.
9. Lieckfeldt, E., Kuhls, K., & Muthumeenakshi, S. (2002). Molecular taxonomy of. Trichoderma And Gliocladium. Volume 1: Basic Biology, Taxonomy and Genetics, 1, 35.
10. Druzhinina, I. S., Kopchinskiy, A. G., & Kubicek, C. P. (2006). The first 100 *Trichoderma* species characterized by molecular data. Mycoscience, 47(2), 55-64.
11. Schuster, A., & Schmoll, M. (2010). Biology and biotechnology of *Trichoderma*. Applied microbiology and biotechnology, 87(3), 787-799.
12. Verma, M., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Surampalli, R. N., & Valero, J. R. (2007). Antagonistic fungi, *Trichoderma* spp.: panoply of biological control. Biochemical Engineering Journal, 37(1), 1-20.

13. Hermosa, R., Viterbo, A., Chet, I., & Monte, E. (2012). Plant-beneficial effects of *Trichoderma* and of its genes. Microbiology, 158(1), 17-25.
14. Harman, G. E., Doni, F., Khadka, R. B., & Uphoff, N. (2021). Endophytic strains of *Trichoderma* increase plants' photosynthetic capability. Journal of applied microbiology, 130(2), 529-546.
15. Patel, J., Teli, B., Bajpai, R., Meher, J., Rashid, M., Mukherjee, A., & Yadav, S. K. (2019). *Trichoderma*-mediated biocontrol and growth promotion in plants: an endophytic approach. In Role of Plant Growth Promoting Microorganisms in Sustainable Agriculture and Nanotechnology (pp. 219-239). Woodhead Publishing.
16. Hajieghrari, B., & Mohammadi, M. (2016). Growth-promoting activity of indigenous Trichoderma isolates on wheat seed germination, seedling growth and yield. Australian Journal of Crop Science, 10(9), 1339-1347.
17. Kamaruzzaman, M., Rahman, M. M., Islam, M. S., & Ahmad, M. U. (2016). Efficacy of four selective Trichoderma isolates as plant growth promoters in two peanut varieties. Int J Biol Res, 4(2), 152-156.
18. Mayo, S., Gutierrez, S., Malmierca, M. G., Lorenzana, A., Campelo, M. P., Hermosa, R., & Casquero, P. A. (2015). Influence of Rhizoctonia solani and Trichoderma spp. in growth of bean (Phaseolus vulgaris L.) and in the induction of plant defense-related genes. Frontiers in plant science, 6, 685.
19. Rao, H. C., Rakshith, D., & Satish, S. (2015). Antimicrobial properties of endophytic actinomycetes isolated from Combretum latifolium Blume, a medicinal shrub from Western Ghats of India. Frontiers in biology, 10(6), 528-536.
20. Saravanakumar, K., Yu, C., Dou, K., Wang, M., Li, Y., & Chen, J. (2016). Synergistic effect of *Trichoderma*-derived antifungal metabolites and cell wall degrading enzymes on enhanced biocontrol of *Fusarium oxysporum* f. sp. cucumerinum. Biological control, 94, 37-46.
21. Vinale, F., Sivasithamparam, K., Ghisalberti, E. L., Woo, S. L., Nigro, M., Marra, R., ... & Lorito, M. (2014). *Trichoderma* secondary metabolites active on plants and fungal pathogens. The Open Mycology Journal, 8(1).
22. Harman, G. E., Howell, C. R., Viterbo, A., Chet, I., & Lorito, M. (2004). Trichoderma species—opportunistic, avirulent plant symbionts. Nature reviews microbiology, 2(1), 43-56.
23. Mari, M., Martini, C., Spadoni, A., Rouissi, W., & Bertolini, P. (2012). Biocontrol of apple postharvest decay by *Aureobasidium pullulans*. Postharvest Biology and Technology, 73, 56-62.
24. Vinale, F., Strakowska, J., Mazzei, P., Piccolo, A., Marra, R., Lombardi, N., ... & Lorito, M. (2016). Cremenolide, a new antifungal, 10-member

lactone from Trichoderma cremeum with plant growth promotion activity. Natural product research, 30(22), 2575-2581.
25. Shoresh, M., Harman, G. E., & Mastouri, F. (2010). Induced systemic resistance and plant responses to fungal biocontrol agents. Annual review of phytopathology, 48(1), 21-43.
26. Islam, M.S., Rahman, M.A., Bulbul, S.H. and Alam, M.F. (2011). Effect of Trichoderma on seed germination and seedling parameters in chilli, Int. J. Exp. Agric., 2, 21–26.
27. Nagaraju, A., Sudisha, J., Murthy, S. M., & Ito, S. I. (2012). Seed priming with Trichoderma harzianum isolates enhances plant growth and induces resistance against Plasmopara halstedii, an incitant of sunflower downy mildew disease. Australasian Plant Pathology, 41(6), 609-620.
28. Jogaiah, S., Abdelrahman, M., Tran, L. S. P., & Shin-Ichi, I. (2013). Characterization of rhizosphere fungi that mediate resistance in tomato against bacterial wilt disease. Journal of experimental botany, 64(12), 3829-3842.
29. Islam, S., Akanda, A. M., Sultana, F., & Hossain, M. M. (2013). Chilli rhizosphere fungus Aspergillus spp. PPA1 promotes vegetative growth of cucumber (Cucumis sativus) plants upon root colonisation. Archives of Phytopathology and Plant Protection, 47(10), 1231-1238.
30. Abdelrahman, M., Abdel-Motaal, F., El-Sayed, M., Jogaiah, S., Shigyo, M., Ito, S. I., & Tran, L. S. P. (2016). Dissection of *Trichoderma longibrachiatum*-induced defense in onion (Allium cepa L.) against *Fusarium oxysporum* f. sp. cepa by target metabolite profiling. Plant Science, 246, 128-138.
31. Soliman, M. H., Alnusaire, T. S., Abdelbaky, N. F., Alayafi, A. A., Hasanuzzaman, M., Rowezak, M. M., ... & Elkelish, A. (2020). *Trichoderma*-induced improvement in growth, photosynthetic pigments, proline, and glutathione levels in Cucurbita pepo seedlings under salt stress. Phyton, 89(3), 473.
32. Elkelish, A. A., Soliman, M. H., Alhaithloul, H. A., & El-Esawi, M. A. (2019). Selenium protects wheat seedlings against salt stress-mediated oxidative damage by up-regulating antioxidants and osmolytes metabolism. Plant Physiology and Biochemistry, 137, 144-153.
33. Rawat, L., Singh, Y., Shukla, N., & Kumar, J. (2013). Salinity tolerant Trichoderma harzianum reinforces NaCl tolerance and reduces population dynamics of Fusarium oxysporum f. sp. ciceri in chickpea (Cicer arietinum L.) under salt stress conditions. Archives of phytopathology and plant protection, 46(12), 1442-1467.

34. Martínez-Medina, A., Roldán, A., Albacete, A., & Pascual, J. A. (2011). The interaction with arbuscular mycorrhizal fungi or Trichoderma harzianum alters the shoot hormonal profile in melon plants. Phytochemistry, 72(2-3), 223-229.
35. Hashem, A., Abd_Allah, E. F., Alqarawi, A. A., Al Huqail, A. A., & Egamberdieva, D. (2014). Alleviation of abiotic salt stress in Ochradenus baccatus (Del.) by Trichoderma hamatum (Bonord.) Bainier. Journal of Plant Interactions, 9(1), 857-868.
36. Brotman, Y., Landau, U., Cuadros-Inostroza, A., Takayuki, T., Fernie, A. R., Chet, I., ... & Willmitzer, L. (2013). Trichoderma-plant root colonization: escaping early plant defense responses and activation of the antioxidant machinery for saline stress tolerance. PLoS pathogens, 9(3), e1003221.
37. Foyer, C. H., & Noctor, G. (2003). Redox sensing and signalling associated with reactive oxygen in chloroplasts, peroxisomes and mitochondria. Physiologia plantarum, 119(3), 355-364.
38. Brotman, Y., Kapuganti, J. G., & Viterbo, A. (2010). Trichoderma. Current Biology, 20(9), R390-R391.
39. Elkhateeb, W. A., & Daba, G. M. (2018). Where to Find? A report for some terrestrial fungal isolates, and selected applications using fungal secondary metabolites. Biomedical Journal, 2, 4.
40. Abo-Elyousr, K. A., Abdel-Hafez, S. I., & Abdel-Rahim, I. R. (2014). Isolation of Trichoderma and evaluation of their antagonistic potential against Alternaria porri. Journal of Phytopathology, 162(9), 567-574.
41. Montero-Barrientos, M., Hermosa, R., Cardoza, R. E., Gutiérrez, S., & Monte, E. (2011). Functional analysis of the *Trichoderma harzianum* nox1 gene, encoding an NADPH oxidase, relates production of reactive oxygen species to specific biocontrol activity against *Pythium ultimum*. Applied and environmental microbiology, 77(9), 3009-3016.
42. Gal-Hemed, I., Atanasova, L., Komon-Zelazowska, M., Druzhinina, I. S., Viterbo, A., & Yarden, O. (2011). Marine isolates of Trichoderma spp. as potential halotolerant agents of biological control for arid-zone agriculture. Applied and Environmental Microbiology, 77(15), 5100-5109.
43. Marzano, M., Gallo, A., & Altomare, C. (2013). Improvement of biocontrol efficacy of Trichoderma harzianum vs. Fusarium oxysporum f. sp. lycopersici through UV-induced tolerance to fusaric acid. Biological control, 67(3), 397-408.
44. Cao, L., Jiang, M., Zeng, Z., Du, A., Tan, H., & Liu, Y. (2008). Trichoderma atroviride F6 improves phytoextraction efficiency of mustard

(Brassica juncea (L.) Coss. var. foliosa Bailey) in Cd, Ni contaminated soils. Chemosphere, 71(9), 1769-1773.
45. Tripathi, P., Singh, P. C., Mishra, A., Chauhan, P. S., Dwivedi, S., Bais, R. T., & Tripathi, R. D. (2013). Trichoderma: a potential bioremediator for environmental clean up. Clean Technologies and Environmental Policy, 15(4), 541-550.
46. Errasquın, E. L., & Vazquez, C. (2003). Tolerance and uptake of heavy metals by Trichoderma atroviride isolated from sludge. Chemosphere, 50(1), 137-143.
47. Zeng, X., Su, S., Jiang, X., Li, L., Bai, L., & Zhang, Y. (2010). Capability of pentavalent arsenic bioaccumulation and biovolatilization of three fungal strains under laboratory conditions. Clean–Soil, Air, Water, 38(3), 238-241.
48. Cerniglia, C. E. (1993). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Current opinion in biotechnology, 4(3), 331-338.
49. Matsubara, M., Lynch, J. M., & De Leij, F. A. A. M. (2006). A simple screening procedure for selecting fungi with potential for use in the bioremediation of contaminated land. Enzyme and Microbial Technology, 39(7), 1365-1372.
50. Oros, G., Naár, Z., & Cserháti, T. (2011). Growth response of Trichoderma species to organic solvents. Molecular informatics, 30(2-3), 276-285.
51. Mishra, A., & Nautiyal, C. S. (2009). Functional diversity of the microbial community in the rhizosphere of chickpea grown in diesel fuel-spiked soil amended with Trichoderma ressei using sole-carbon-source utilization profiles. World journal of Microbiology and Biotechnology, 25(7), 1175-1180.
52. Selimoglu, H., Öztürk, A., Arisoy, M., & Abdullah, M. I. (2011). Biosorption of Dichlorvos by The Anaerobic Photosynthetic Bacterium *Rhodopseudomonas palustris* NU 51. Fresenius Environmental Bulletin, 20(5), 1183-1189.
53. Zhou, X., Xu, S., Liu, L., & Chen, J. (2007). Degradation of cyanide by Trichoderma mutants constructed by restriction enzyme mediated integration (REMI). Bioresource technology, 98(15), 2958-2962.
54. Katayama, A., & Matsumura, F. (1993). Degradation of organochlorine pesticides, particularly endosulfan, by Trichoderma harzianum. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 12(6), 1059-1065.
55. Tian, L., & Chen, F. (2009). Carbendazim biodegradation characteristics of Trichoderma. Acta Pedologica Sinica, 46(6), 1127-1131.

56. Jun, H., Kieselbach, T., & Jönsson, L. J. (2011). Enzyme production by filamentous fungi: analysis of the secretome of Trichoderma reesei grown on unconventional carbon source. Microbial cell factories, 10(1), 1-10.
57. Farrell, A. E., Plevin, R. J., Turner, B. T., Jones, A. D., O'hare, M., & Kammen, D. M. (2006). Ethanol can contribute to energy and environmental goals. Science, 311(5760), 506-508.
58. Juhasz, T., Szengyel, Z., Reczey, K., Siika-Aho, M., & Viikari, L. (2005). Characterization of cellulases and hemicellulases produced by Trichoderma reesei on various carbon sources. Process Biochemistry, 40(11), 3519-3525.
59. Sehnem, N. T., de Bittencourt, L. R., Camassola, M., & Dillon, A. J. (2006). Cellulase production by Penicillium echinulatum on lactose. Applied microbiology and biotechnology, 72(1), 163-167.
60. Kubicek, C. P., Mikus, M., Schuster, A., Schmoll, M., & Seiboth, B. (2009). Metabolic engineering strategies for the improvement of cellulase production by Hypocrea jecorina. Biotechnology for biofuels, 2(1), 1-14.
61. Bhale, U. and Rajkonda, J. (2012). Enzymatic activity of Trichoderma spp. Novus Natural Science Research 1, 1-8.
62. de Azevedo, A. M., De Marco, J. L., & Felix, C. R. (2000). Characterization of an amylase produced by a Trichoderma harzianum isolate with antagonistic activity against Crinipellis perniciosa, the causal agent of witches' broom of cocoa. FEMS microbiology letters, 188(2), 171-175.
63. Gopinath, S. C., Anbu, P., Lakshmipriya, T., & Hilda, A. (2013). Strategies to characterize fungal lipases for applications in medicine and dairy industry. BioMed research international, 2013.
64. Johri, B. N., Alurralde, J. D., & Klein, J. (1990). Lipase production by free and immobilized protoplasts of Sporotrichum (Chrysosporium) thermophile Apinis. Applied microbiology and biotechnology, 33(4), 367-371.
65. Ülker, S., Özel, A., Colak, A., & Karaoğlu, Ş. A. (2011). Isolation, production, and characterization of an extracellular lipase from Trichoderma harzianum isolated from soil. Turkish Journal of Biology, 35(5), 543-550.
66. Yadav, S., Yadav, P. K., Yadav, D., & Yadav, K. D. S. (2009). Purification and characterization of pectin lyase produced by Aspergillus terricola and its application in retting of natural fibers. Applied biochemistry and biotechnology, 159(1), 270-283.

67. Sallam, L. A., El-Refai, A. M. H., Hamdi, A. H. A., El-Minofi, H. A., & Abd-Elsalam, I. S. (2005). Studies on the application of immobilization technique for the production of cyclosporin A by a local strain of Aspergillus terreus. The Journal of General and Applied Microbiology, 51(3), 143-149.
68. Park, N. S., Park, H. J., Han, K. B., & Kim, E. S. (2006). Heterologous expression of novel cytochrome P450 hydroxylase genes from Sebekia benihana. Journal of microbiology and biotechnology, 16(2), 295-298.
69. Deo, Y. M., & Gaucher, G. M. (1984). Semicontinuous and continuous production of penicillin-G by Penicillium chrysogenum cells immobilized in κ-carrageenan beads. Biotechnology and bioengineering, 26(3), 285-295.
70. Gams, W. (1971). Tolypocladium, eine Hyphomycetengattung mit geschwollenen Phialiden. Persoonia-Molecular Phylogeny and Evolution of Fungi, 6(2), 185-191.
71. Azam, A., Anjum, T., & Irum, W. (2012). Trichoderma harzianum: A new fungal source for the production of cyclosporin. Bangladesh Journal of Pharmacology, 7(1), 33-35.
72. Anjum, T., Azam, A., & Irum, W. (2012). Production of Cyclosporine A by Submerged Fermentation from a Local Isolate of *Penicillium fellutanum*. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 74(4), 372-374.
73. Rüegger, A., Kuhn, M., Lichti, H., Loosli, H. R., Huguenin, R., Quiquerez, C., & von Wartburg, A. (1976). Cyclosporin A, ein immunsuppressiv wirksamer Peptidmetabolit aus Trichoderma polysporum (Link ex Pers.) Rifai. Helvetica Chimica Acta, 59(4), 1075-1092.
74. Poulsen, N. N., von Brunn, A., Hornum, M., & Blomberg Jensen, M. (2020). Cyclosporine and COVID-19: Risk or favorable?. American Journal of Transplantation, 20(11), 2975-2982.

1,2,4-OKSADİAZOL TÜREVİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ[1], Dr. Öğr. Üyesi Zühre ÇALIŞIR[2], Prof. Dr. Mustafa KURT[3]

[1] Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, 0000-0002-9547-5951
[2] Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, 0000-0001-8471-3355
[3] Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, 0000-0001-6040-1189

1. Giriş

Organik ışık yayan diyot (OLED) teknolojisi, yapılan çalışmalarla büyük ölçüde geliştirilmiştir (Tang ve Van Slyke, 1987). OLED'ler ile bir uygulama yapabilmek için basit yapıya sahip yüksek verimli OLED'lere ulaşmak her zaman esastır (Sun, vd. 2006; Reineke, vd. 2009). Bu bağlamda, OLED'ler için tasarlanan malzemelerin verimliliği ve ömrü önemli ölçüde iyileştirilmiştir (Baldo, vd. 1999; Tsuji, vd. 2001). OLED'lerde kullanılan malzemeler ayrıca yüksek lüminesans verimliliği (Zhao, vd. 2018) dengeli yük taşıyıcı hareketliliği (Han, vd. 2016) ve iyi stabilite (Bujak, vd. 2013) gibi bazı özellikler gerektirir. OLED'ler ilk olarak 1997'de ticari olarak satışa sunulmuşve cep telefonlarında kullanılmıştır. Ayrıca birçok şirket, ince film transistörleri (TFT'ler) kullanan aktif matris tipi OLED ekranlar geliştirmiştir (Shimoda, vd. 1999; Rajeswaran, vd. 2000; Sasaoka, vd. 2001) . Organik ince film transistörlerin (OTFT), amorf silikona dayalı bir ince film transistörden (TFT) daha yüksek alan etkili mobiliteye sahip olduğu bildirilmiştir (Lin. Vd. 1997). OLED'ler arasında oksadiazoller, dikkat çekici optoelektronik özelliklerinden dolayı farmasötik kimya ve malzeme bilimi alanlarında en yaygın olarak kullanılanlardır (He, vd. 2008).Elektron hareketliliği, kolay enjeksiyon, iyi kimyasal ve termal stabilitenin değerlendirilmesi ve yüksek elektron taşıma potansiyelleri nedeniyle oksadiazol ve türevleri hakkında literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Chang, vd. 2015;Preston, 1965; Reig, vd. 2017).

Oksadiazoller biyolojik aktiviteye sahip heterosiklik bileşikler arasında önemli bir yere sahiptir. Günümüzde aktif farmasötik içerik olarak kullanılan birçok bileşiğin yapısında oksadiazol gibi beş üyeli heterosiklik halkalar bulunmaktadır. Oksadiazol halkası, heteroatomların konumuna göre farklı izomerlere sahiptir. Bu moleküller oksijen ve nitrojen atomlarının molekül içindeki konumuna bağlı olarak 1,2,4, 1,2,3, 1,3,4 ve 1,2,5 oksadiazol yapısında bulunabilirler. Genellikle 1,3,4 ve 1,2,4 oksadiazoller biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından daha fazla çalışılmaktadır (Oliveira, vd. 2012). Herhangi bir bileşiğin yapısında 1,3,4-oksadiazol halkasının bulunması, o bileşiğin biyolojik aktivite kazanmasını sağlar. Bu oksadiazol tipleri genellikle antibakteriyel (Kanthiah, vd. 2011; Sridhara, vd. 2010; Naveena, vd. 2010), antifungal (Jayashankar, vd. 2009;Akhter, vd. 2009) analjezik (Bharathi, vd. 2010), anti-inflamatuar, antiviral, antikanser Akhtar, vd. 2010; Rostom, vd. 2003), antidiyabetik (Shyma, vd. 2015) etkiler gösterir. 1,3,4-oksadiazoller ayrıca iyi optik özelliklere sahiptir. 1,3,4-oksadiazol kısmı içeren heterosiklik bileşikler, π-elektron bakımından zengin aromatik halka içeren verici-alıcı molekülleri hazırlamak için kullanılır. 1,3,4-oksadiazol

türevleri güçlü floresansa sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda ışık yayan diyotlarda (LED) kullanılmaya başlanmıştır.

Bu bakış açısıyla, literatürde büyük önem taşıyan 1,2,4 oksadiazol türevi olan 4-(1,2,4-Oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazol-3-amine (4-O3A) organik malzemenin optik ve elektronik yapı özellikleri araştırıldı. Zamana bağlı (TD)-DFT yönteminden elde edilen ultraviyole görünür (UV-Vis) bölge spektrumları hesaplandı ve deneysel olarak DCM (diklorometan) çözücüsünde ölçüldü. B3LYP ve CAM-B3LYP fonksiyonellerinden ve deneysel olarak ölçülen spektrumlardan Tauc denklemi yardımıyla elde edilen Eg değerleri karşılaştırıldı. Önemli optik parametrelerden olan kırılma indeksi (n) değerini, deneysel ve teorik Eg verilerine dayanan yarı deneysel denklemler kullanılarak hesaplanır. İncelenen materyal için ayrıca elektriksel iletkenlik ve optik iletkenlik değerleri de hesaplanmıştır. Optik özelliklerin yanı sıra elektronik özelliklerden olan sınır moleküler orbitaller incelenmiş ve optik band (Eg) aralıklarıyla karşılaştırılmıştır.

2. Deneysel Detaylar

Oksadiazol türevi olan 4-(1,2,4-Oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazol-3-amine (4-O3A) molekülü ve ölçümler için kullanılan DCM çözücüsü Sigma-Aldrich ticari firmasından satın alındı. 4-O3A molekülününün UV spektrumu, UV spektrofotometresinde (Genesis 10S UV-Vis Spektrofotometre, Thermo Scientific) 200-1100 nm aralığında kaydedildi.

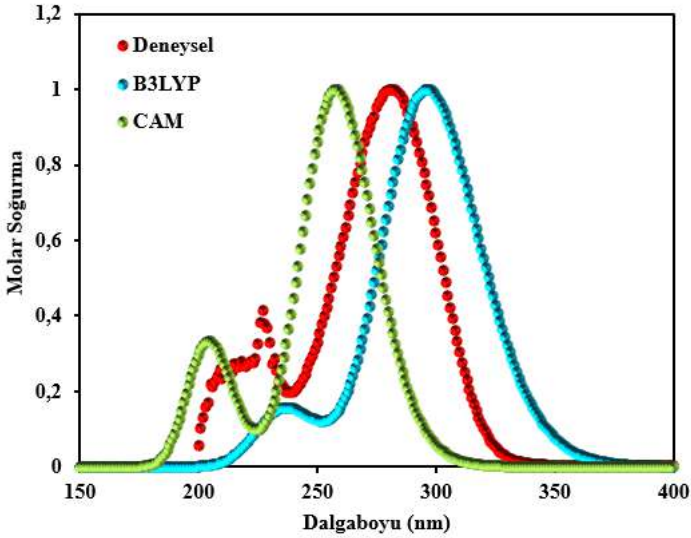
3. Hesaplama Detayları

4-O3A molekülünün optik parametrelerini teorik olarak incelemek ve deneysel verilerle karşılaştırmak için iki farklı fonksiyonel (B3LYP ve CAM-B3LYP) kullandık. TD-DFT yöntemini kullanarak molekülün soğurma spektrumlarını ve sınır moleküler orbital enerjilerini hesapladık. HOMO-LUMO enerjilerini detaylı olarak incelemek için GaussSum 2.2 programını kullanarak DOS spektrumunu çizdik. Molekül için gerekli hesaplamaları GAUSSIAN09 paket programındaDFT/B3LYP / 6–311 G (d, p) metodunu kullanarak elde ettik.

4. Bulgular ve Tartışma

4.1. UV spektrumu ve Optik parametreler

4-O3A molekülü iki oksadiazol halkası ve bir amin grubundan oluşmaktadır. Molekülün optimize edilmiş yapısı düzlemseldir.



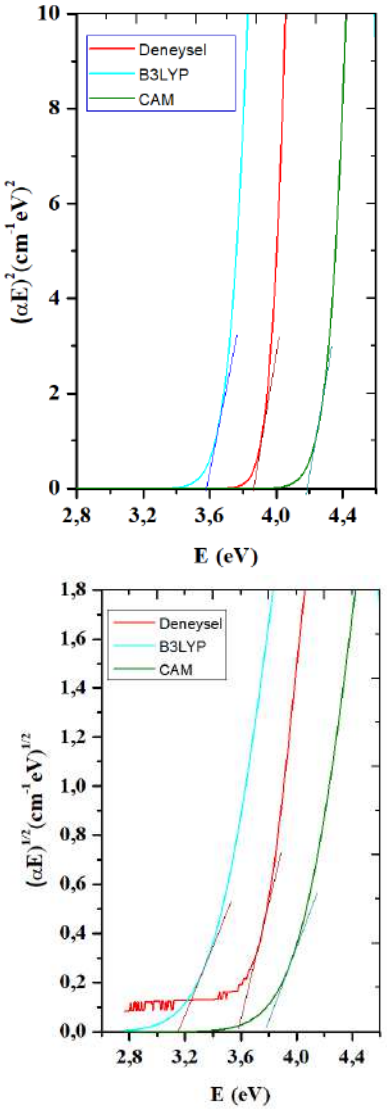
Şekil 1. 4-O3A organik molekülünün dalga boyuna bağlı soğurmaspektrumları.

Molekülün seçilen baz setiyle optimizasyonunun ardından uyarılmış durumları ve band yapılarını incelemek için TD-DFT yöntemiyle B3LYP ve CAM-B3LYP fonksiyonelleri kullanılarak Uv-Vis spektrumu elde edilmiştir. Deneysel ve teorik olarak elde edilen Uv-Vis spektrumlarında DCM çözücüsü kullanılmış ve bu grafikler (molar absorbtivite&dalgaboyu) Şekil 1'de verilmiştir.

Deneysel, B3LYP ve CAM-B3LYP ile elde edilen UV spektrumlarında sırasıyla, 282, 297 ve 258 nm de maksimum bir tepe, 227, 231 ve 205 nm'de de küçük bir tepe gözlemlendiğini söyleyebiliriz. Kaydedilen spektral değerler, 4-O3A organik molekülünün yakın UV bölgesinde aktif olduğunu gösterir. Maksimum tepe noktalarının konumları, teorik CAM-B3LYP ve B3LYP işlevi için farklıdır. Deneysel sonuçlar B3LYP fonksiyonelinin sonuçlarına daha yakındır.Yarı iletkenler gibi organik malzemelerin bant aralığı, bant yapılarını, optik ve optoelektronik özelliklerini belirlemek için gereklidir. Değerler TAUC modeli kullanılarak tahmin edilebilir (Tauc ve Menth, 1972; Babur Sas, vd. 2018)

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m (1)$$

Denklemde hν foton enerjisi, A sabit, m ise bant aralığının tipini ölçen parametredir. Optik band aralığı Eg nin doğrudan-dolaylı (direct-indirect) bant aralığı değerlerini belirlemek için,Şekil 2a ve 2b çizilmiştir. Bu şekiller, foton enerjisine (E) karşı $(\alpha E)^2$ $(cm^{-1}eV)^2$ (doğrudan) ve $(\alpha E)^{1/2}$ $(cm^{-1}eV)^{1/2}$ (dolaylı) eğrilerine göre elde edildi.



Şekil 2. 4-O3A organik molekülünün $(\alpha E)^2$ $(cm^{-1}eV)^2$ (doğrudan) ve $(\alpha E)^{1/2}$ $(cm^{-1}eV)^{1/2}$ (dolaylı) vs foton enerjisi.

Şekil 2a'da, doğrudan geçiş bant yapısında B3LYP ve CAM-B3LYP fonksiyonellerinden ve deneysel verilerden elde edilen Eg değerleri

sırasıyla4.17, 3.57 ve 3.86eV, Şekil 2b'de dolaylı bant yapısında ise Eg değerleri sırasıyla3.15, 3.77 ve 3.57 eV olarak elde edildi.TD-DFT'den elde edilen Eg değerleriile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında (bkz. Şekil 3 a,b), B3LYP'nin doğrudan geçiş bant yapısında, CAM-B3LYP'nin ise dolaylı bant yapısında daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir.Elde edilen Eg değerleri, HPS malzemesinin yarı iletken özellikler sergilediğini göstermektedir.

Optik çalışmalarda dikkate alınması gereken bir parametrede kırılma (n)indeksidir(Abeles, 1972). Bu değer, dalga boyuna karşı çizilen spektrumdan veya Moss, Ravindra, Reddy, Kumar-Singh ve Hervé-Vandamme, gibi optik bant aralığına bağlı bazı denklemlerle elde edilebilir.İlgili yaklaşımların denklemleri sırasıyla aşağıdaki gibidir (Tripathy, 2015; Babur Sas, vd. 2019)

$$n^4 = \frac{95\ eV}{E_g} \quad \text{(Moss)} \quad (1)$$

$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad \text{(Ravindra)} \quad (2)$$

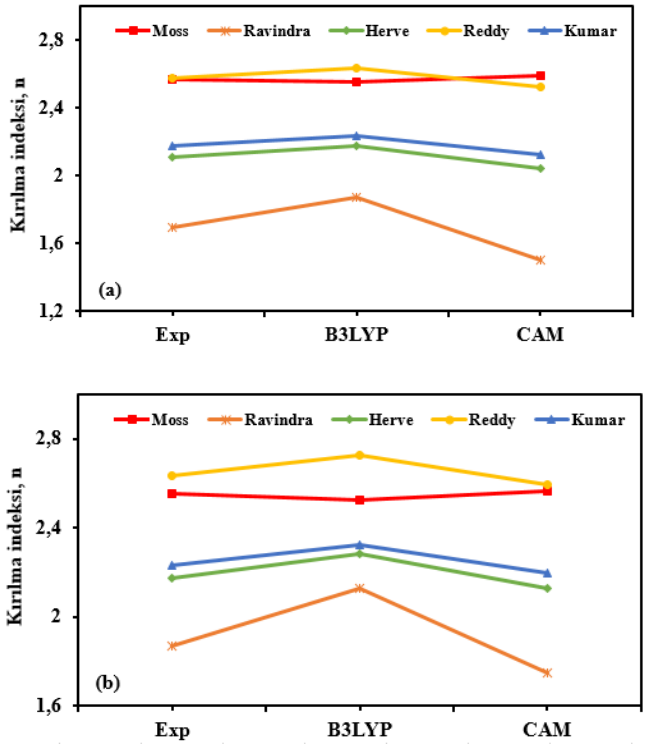
$$n = \left(\frac{154}{(E_g - 0.365)}\right)^{1/4} \quad \text{(Reddy)} \quad (3)$$

$$n = \frac{3.3668}{(E_g)^{0.32234}} \quad \text{(Kumar-Singh)} \quad (4)$$

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2 \quad \text{(Herve-Vandamme)} \quad (5)$$

burada A, hidrojen iyonlaşma enerjisi 13,6 eV ve B = 3,47 eV bir sabit, Eg bant aralığı enerjisidir.

Bu denklemlerden elde edilen kırılma indisi değerleri deneysel ve teorik olarak Şekil 3a ve 3b'de verilmiştir. Bu denklemlerde kırılma indisi değerleri, optik band aralığı Eg nin doğrudan ve dolaylı geçiş durumuna göre ayrı ayrı elde edilmiştir. Doğrudan geçiş band durumuna göre kırılma indeksi değerleri 1,52-2,63 aralığında, dolaylı geçiş band durumuna göre ise 1,74-2,72 aralığında değişmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi B3LYP fonksiyoneli ile hesaplanan değerler, deneysel kırılma indekslerinden biraz daha yüksek ve CAM-B3LYP fonksiyoneli ile hesaplanan değerlerden daha uyumludur.Bu değerler yarı iletken malzemeler aralığındadır.



Şekil 3. 4-O3A organik molekülü kırılma indeksi değerleri

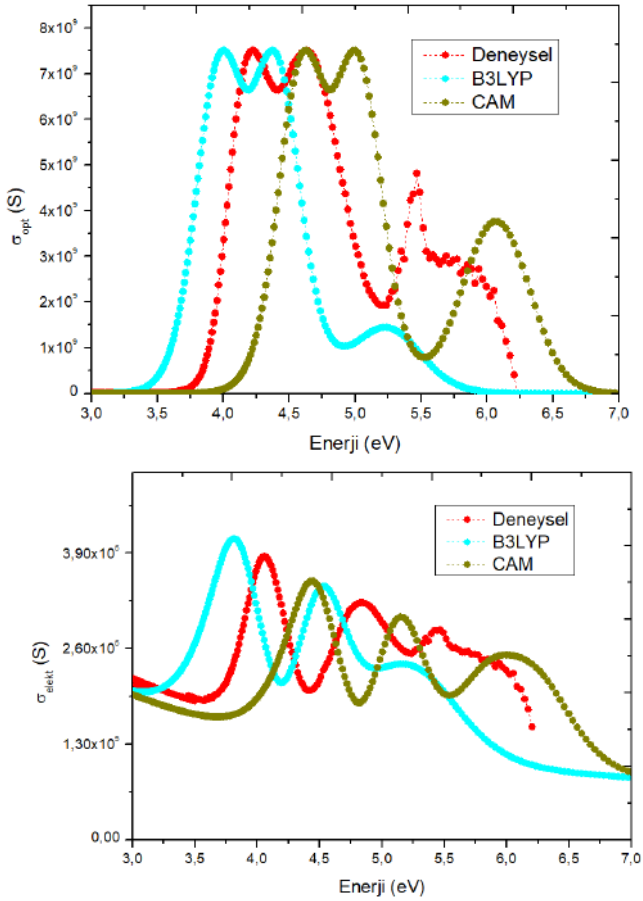
Optik iletkenlik (σ_{opt}) ve elektriksel iletkenlik (σ_{elekt}), yarı iletken malzemelerin optik özellikleri araştırılırken incelenmesi gereken bir diğer parametredir. Optik iletkenlik soğurma katsayısı (α), kırılma indisi (n) ve ışık hızı (c) ile doğru orantılı, elektriksel iletkenlik ise soğurma katsayısı (α) ile ters orantılı iken optik iletkenlik ve dalga boyu (λ) ile doğru orantılıdır (Babur Sas, vd. 2019; Akinlami, vd. 2012). Soğurma katsayısı artarsa, optik iletkenlik artar. Optik iletkenlik (σ_{opt}), elektriksel iletkenlik (σ_{elekt}) ve soğurma katsayısı (α)sırasıyla aşağıdaki denklemler ile verilir (Soni, vd. 2018).

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (6)$$

$$\sigma_{elect} = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha} \quad (7)$$

$$\alpha = 2.303\frac{A}{d} \quad (8)$$

burada A absorbans ve d numune kalınlığıdır. Absorpsiyon katsayısının spektrumu, yukarıdaki denklemden de görülebileceği gibi soğurma spektrumuna benzer (bkz. Şekil 1). (σ_{opt}) ve (σ_{elekt}) parametrelerinin grafikleri enerjiye bağlıolarak çizilmiş olupŞekil 4a ve 4b verilmiştir.



Şekil 4(a) 4-O3A organik molekülü optik iletkenlik (σ_{opt}) ve (b) elektriksel iletkenlik (σ_{elekt}) spektrumları

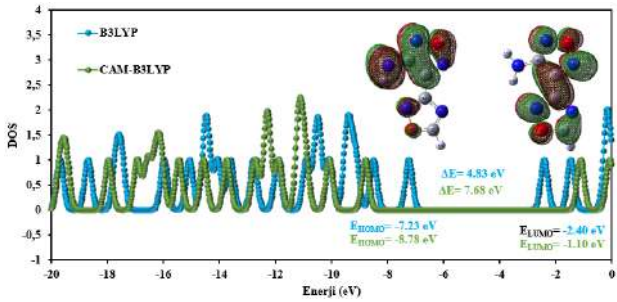
Optik iletkenlik spektrumunda, soğurma spektrumuna bağlı olarak deneysel ve teorik hesaplamalarda üç pik gözlenmiştir. Bu değerler deneysel, B3LYP ve CAM-B3LYP desırasıyla 4,23, 4,62 ve 4,00, 4,38 ve 4,61, 5,00eV'de maksimum değerine ulaşmıştır. Benzer şekilde, elektriksel iletkenliğin maksimum değeri deneysel, B3LYP ve CAM-B3LYP için sırasıyla 4,06, 3,81 ve 4,44 eV olarak bulunmuştur.

4.2. Sınır Moleküler Orbitalleri ve Durumların Yoğunluğu (DOS) Analizi

Bir moleküldeki yük transferinin en önemli geçişi, dolu olan en yüksek moleküler orbitalden boş olan en düşük moleküler orbitale geçiştir. Bu geçiş ile iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki enerji aralığı değeri bulunabilir. Bu

değer yük transferi için önemlidir (Fukui, 1982; Babur Sas, vd. 2017).Sınır moleküler orbitaller arası geçiş TD-DFT yöntemi ile DCM çözücüsünde 4.83 eV (B3LYP) ve 7.68 eV (CAM-B3LYP) olarak hesaplandı. Deneysel olarak, DCM solventinde bulunan Eg (optik bant aralığı) değeri 3,86 eV'dir. B3LYP ve CAM-B3LYP fonksiyonelleriyle hesaplanan Eg değeri sırasıyla 3,57 ve 4,17 eV'dir. Bu sonuçlara göre 4-O3A molekülündeki HOMO-LUMO geçişinde B3LYP yöntemi daha iyi sonuçlar vermektedir. Moleküldeki yük transferini anlamak için Şekil 5 verilmiştir. Şekil 5'e göre; HOMO orbitalleri, NH2 (amin) ekli olan imidazol halkasında lokalize olurken, LUMO orbitalleri ise NH2 hariç bütün moleküldelokalizedir.

HOMO-LUMO arasındaki etkileşimin yanı sıra komşu orbitallerdeki geçişlerde de önemlidir (O'Boyle, vd. 2008). Bu geçişleri incelemek için -20, 20 eV arasındaki orbital bilgisi ve durum yoğunluğu araştırıldı. 4-O3A için toplam durum yoğunluğu (TDOS veya DOS), B3LYP ve CAM-B3LYP fonksiyonelleri ile bulunan gauss çıkış dosyaları kullanılarak GaussSum 2.2 programı ile çizilmiştir[36]. Orbital bilgisi, yörüngelerin durum yoğunluğu ve HOMO-LUMO yük transfer grafikleri Şekil 6'yi oluşturmak için birleştirilmiştir. Her bir yörüngedeki yoğunluk DOS grafiğine göre görülebilir.



Şekil 5. 4-O3A organik molekülünün elektronik durum yoğunluğu ve sınır moleküler orbital diyagramı

5. Sonuç

4-O3A organik molekülününbazı elektronik özellikleri ve optik parametrelerideneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Molekülün teorik UV-Vis spektrumunu elde etmek için TD-DFT metodu ve iki farklı fonksiyonel kullanılmıştır. UV-Vis spektrumlarından Tauc denklemi kullanılarakoptik band aralığı Eg bulunmuş ve bulunan Eg değerlerinden çeşitli denklemler yardımıyla kırılma indeksleri elde edilmiştir. Kırılma indeksi optik uygulamalarda kontrol edilmesi gereken bir niceliktir. 4-O3A molekülünde bu değer doğrudan ve dolaylı band geçiş yapısına göre incelenmiştir. Ortalama kırılma indeksi

deneysel ve teorik olarak her iki geçiş içinde sırasıyla 2,22 (doğrudan) ve 2,31 (dolaylı) olarak bulunmuştur.Yapılan hesaplamalarda B3LYP fonksiyoneli kullanılarak tahmin edilen optik bant aralığıve kırılma indeksi değerleri, deneysel verilerle karşılaştırıldığında CAM-B3LYP fonksiyoneli kullanılarak bulunan değerlerden daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. 4-O3A, bir yarı iletken olarak geniş bir optik bant aralığına (3,86 ve 3,57 eV) ve yüksek bir kırılma indisine sahiptir. Tüm bu sonuçlar bir araya getirilerek incelendiğinde, 4-O3A materyalinin elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

Kaynaklar

1. Abeles F., (1972) Optical properties of solids. North-Holland Publishing Company, London, Amsterdam.
2. Akhtar T., Hameed S., Al-Masoudi N.A., Loddo R., Colla P.L. (2010) In vitro antitumor and antiviral activities of new benzothiazole and 1,3,4-oxadiazole-2- thione derivatives. Acta Pharmazie, 58: 135-49.
3. Akhter M., Husain A., Azad B., Ajmal M. (2009) Aroylpropionic acid based 2,5- disubstituted-1,3,4-oxadiazoles: Synthesis and their anti-inflammatory and analgesic activities. European Journal of Medicinal Chemistry , 44: 2372–8.
4. Akinlami J.O., Olateju I.O.(2012) Reflection coefficient and optical conductivity of gallium nitride GaNSemicond. Phys. Quantum Electron. 153 281.
5. Babur Sas E., Kurban M., Gündüz B., Kurt M. (2018) Photophysical, spectroscopic properties and electronic structure of BND: Experiment and theory", Synthetic Metals, vol. 246, pp. 39-44.
6. Baldo M. A., Lamansky S., Burrows P. E., Thompson M. E., Forrest S. R., (1999) Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 1, pp. 4-6,.
7. Bharathi D., Hemalatha S., Devadass G., Kumar P.R., Shanmugasundaram P., Aanandhi M.V., (2010) Synthesis, Characterization and in-vitro Anti-inflammatory and Anthelmintic activities of 1,3,4-Oxadiazole derivatives. International Journal of Chem Tech Research, 2(4): 1867-70.
8. Bujak P., Bajer I. K-, Zagorska M., Maurel V., Wielgus I., Pron A., (2013) Polymers for electronics and spintronics. Chem. Soc. Rev. 23 8895.
9. Chang C.-H., Griniene R., Su Y.-D., Yeh C.-C., Kao H. C., Grazulevicius J. V., et al. (2015)Efficient red phosphorescent OLEDs employing carbazole-based materials as the emitting host. Dyes Pigm. 122 257-263.
10. Fukui K., (1982)Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. Science, 218 747–754.
11. Han T.-H,. Choi M.-R, Jeon C.-W., Kim Y.-H., Kwon S.-K., Lee T.-W.(2016) Ultrahigh-efficiency solution-processed simplified small-molecule organic light-emitting diodes using universal host materials Sci. Adv. vol. 2 no. 10

12. He, G.S., Tan, L.S., Zheng, Q. and Prasad, P.N. (2008) Multi-Photon Absorbing Materials: Molecular Designs, Syntheses, Characterizations, and Applications. Chemistry Reviews, 108, 1245-1330
13. Jayashankar B, Rai K.M.L., Baskaran N., Sathish H.S. (2009) Synthesis and pharmacological evaluation of 1,3,4- oxadiazole bearing bis(heterocycle) derivatives as anti-inflammatory and analgesic agents. European Journal of Medicinal Chemistry, 44: 3898–902.
14. Kanthiah S., Kalusalingam A., Velayutham R., Vimala AT., and Beyatricks J. (2011) 5-(2-aminophenyl)-1,3,4- oxadiazole2(3H)-thione derivatives Synthesis, characterization and antimicrobial evaluation. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 6(1): 64-7.
15. Lin Y.-Y., Gundlach D. J., Nelson S. F., Jackson T. N. (1997) Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics IEEE Electron Device Lett., vol. 18, no. 12, pp. 606-608.
16. Naveena C.S., Boja P, Kumari N.S. (2010) Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some disubstituted 1,3,4-oxadiazoles carrying 2-(aryloxymethyl)phenyl moiety. European Journal of Medicinal Chemistry , 45:4708-19.
17. O'Boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M.,(2008)cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms J. Comp. Chem 29 839–845.
18. Oliveira C, Lira B, Barbosa-Filho J, Lorenzo JGF. and Athayde Filho P. (2012)Synthetic Approaches and Pharmacological Activity of 1,3,4-Oxadiazoles: A Review of the Literature from 2000–2012. Molecules,17: 10192-10291
19. Preston, J. (1965), Heterocyclic intermediates for the preparation of thermally stable polymers. Journal of Heterocyclic Chemistry, 2: 441-446.
20. Rajeswaran G., Itoh M., Boroson M., Barry S., Hatwar T. K., Kahen K. B., Yoneda K., Yokoyama R., Yamada T., Komiya N., Kanno H., Takahashi H. (2000) Active matrix low temperature poly-Si TFT/OLED full color displays: Development status. Digest Tech. Papers 2000 Internal Symp. Society Information Display, pp. 974-977.
21. Reig M., Gozalvez C., Bujaldon R., Bagdziunas G., Ivaniuk K., Kostiv N., et al. (2017) Easy accessible blue luminescent carbazole-based materials for organic light-emitting diodesDyes Pigm. 137 24-35.

22. Reineke S., Lindner F., Schwartz G., Seidler N., Walzer K., Lussem B., Leo K., (2009) White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency. Nature, 459, 234-U116.
23. Rostom S.A.F., Shalaby M.A., El Demellawy M.A. (2003) Synthesis of new 1-(4- chlorophenyl)-4-hydroxy-1H-pyrazole3-carboxylic acid hydrazide analogs and some derived ring systems. A novel class of potential antitumor and anti-HCV agents. European Journal of Medicinal Chemistry. 38: 959-74
24. Sas Babur E., Cevik M., Kurt M., (2017)Experimental and theoretical analysis of 2-amino 1-methyl benzimidazole molecule based on DFT, J. Mol. Struct. 1149 882–892.
25. Sas Babur E., Tanış E., Gündüz B. and Kurt M.,(2019) Comparison of theoretical and experimental electronic and optoelectronic properties of HPS compound, Mater. Res. Express 6 126210
26. Sasaoka T., Sekiya M., Yumoto A., Yamada J., Hirano T., Iwase Y., Yamada T., Ishibashi T., Asano T. M. M., Tamura S., Urabe T., (2001)A 13.0-inch AM-OLED display with top emitting structure and adoptive current mode programmed pixel circuit (TAC). *Digest Tech. Papers 2001 Internal Symp. Society Information Display*, pp. 384-387.
27. Shimoda T., Kimura M., Miyashita S. (1999) Current status and future of light emitting polymer display driven by poly-Si TF Digest Tech. Papers Internal Symp. Society Information Display, pp. 372-375,
28. Shyma P.C., Balakrishna K., Peethambar S.K., Vijesh A.M. (2015)Synthesis, characterization, antidiabetic and antioxidant activity of 1,3,4-oxadiazole derivatives bearing 6-methyl pyridine moiety. Der Pharma Chemica., 7(12): 137-145.
29. Soni G. , Srivastava S. , Soni P. , Kalotra P., Vijay Y.K.(2018)Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO2 nanocomposite thin films Materials Research Express, 5 p. 015302
30. Sridhara A.M., Reddy K.R.V., Keshavayya J., Goud P.S.K., Somashekar B.C., Bose P. (2010) Synthesis and antimicrobial activity of 2-substituted [4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl methyl)] phthalazin1(2H)-one derivatives. European Journal of Medicinal Chemistry. 45: 4983-9.
31. Sun Y., Giebink N.C., Kanno H., Ma B., Thompson M.E., Forrest S.R., (2006) Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices Nature 13;440(7086):908-12.
32. Tang C. W., VanSlyke S. A. (1987) "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 3, pp. 913-915.

33. Tauc J., Menth A., J.(1972) States in the gap Non-Cryst. Solids 8-10, 569-585.
34. Tripathy S.K. (2015) Refractive indices of semiconductors from energy gaps. Opt. Mater. 46 240–6
35. Tsuji T., Kawami S., Fukuda Y., Miyaguchi S., (2001) Improvement of operating lifetime red phosphorescent organic light emitting device. *Proc. 8th Int. Display Workshops*, pp. 1423-1426.
36. Zhao J., Chen X., Yang Z., Chi Z., Yang Z., Zhang Y., Xu J., Chi Z., Aldred M. P., (2018)Recent developments of truly stretchable thin film electronic and optoelectronic devicesJ. Mater. Chem. C6 3226.

16S rRNA DİZİ ANALİZLERİ İLE TANIMLANMIŞ FARKLI AKTİNOBAKTERİLERİN HERBİSİT TOLERANS SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

Fadime ÖZDEMİR KOÇAK[1], Elif EFE[2]

[1] Doç. Dr. Sağlık Bilimleri Fakültesi,
Hemşirelik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi
[2] Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü,
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

GİRİŞ

Aktinobakterilerin genel özellikleri

Aktinobakteriler yüksek biyoteknolojik potansiyele sahip, filamentli Gram pozitif bakteri grubudur (Çil vd., 2014). DNA'larında yüksek G+C içeriğine sahip olup serbest yaşayan saprofitik bakterilerdir. Sahip oldukları farklı enzimler sayesinde farklı organik bileşikleri parçalayarak daha küçük yapılara ayırmakta ve böylece karbon, azot ve hidrojen döngülerine katkı sağlamaktadırlar. Hava veya substrat miselyum üzerinde farklı spor tipleri (monosporik, bisporik, oligosporik) bulundurmaları ile ayırt edilebilirler (Ertekin, 2020). Aktinobakteriler, farklı koloni morfolojisine de (kok, koko-basil, parçalı veya dallı misel gibi) sahip olabilirler. Bu morfolojik farklılıklar Aktinobakterilerin tanımlanmasında kullanılan önemli özelliklerdir (Gao ve Gupta, 2005).

Aktinobakteriler farklı renkte pigment (pembe, kırmızı, yeşil, mavi, sarı, turuncu, kahverengi, siyah gibi) üretebilme yeteneğine sahiptirler (Özdemir Koçak, 2019). Toprak bakterileri gibi, Aktinobakterilerin büyük bir bölümü mezofiliktir ve optimal büyüme sıcaklığı 25-30 °C arasındadır. Termofilik Aktinobakteriler ise 40-80 °C arasındaki sıcaklıklarda iyi gelişim göstermektedirler (Sharma vd., 2014). Toprakta en yaygın olan Aktinobakteri grubu olmakla birlikte su ekosistemlerinde de yaygın olarak bulunduğu rapor edilmiştir (Çil, 2011). Organik maddenin döngüsünde önemli roller oynarlar; rizosferde çeşitli bitki patojenlerinin büyümesini inhibe eder ve ölü bitki, hayvan ve mantar materyalindeki karmaşık polimer karışımlarını ayrıştırır, mahsul üretimine iletken olan birçok hücre dışı enzimin üretimine neden olur. Toprakların biyolojik olarak tamponlanmasındaki en büyük katkı, kirlenmiş topraklarda nitrojen fiksasyonu ve hidrokarbonlar gibi yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin bozunması ile toprak ortamlarının biyolojik kontrolünü sağlarlar. Bunun yanı sıra, besin maddelerinin, minerallerin mevcudiyetini iyileştirdiği, metabolitlerin üretimini arttırdığı ve bitki büyüme düzenleyicilerini teşvik ettiği bilinmektedir (Bhatti vd., 2017; Özdemir Koçak, 2019). Aktinobakteriler geosmin biyomolekülünü üreterek toprağa karakteristik kokusunu vermektedirler (Flärdh ve Buttner, 2009). Akuatik habitatlarda Aktinobakteriler, düşük karbonlu madde konsantrasyonlarında büyüme ve inatçı organik maddeleri parçalama yeteneklerinden dolayı karbon döngüsünde büyük rol oynar (Radhika vd., 2011).

Aktinobakteriler, çoğu topraktaki mikrobiyal popülasyonun önemli bir bileşenini oluşturur. Metabolik çeşitlilikleri ve özel büyüme özellikleri, misel formu ve seçici substratların nispeten hızlı kolonizasyonu bunların metal ve organik bileşiklerin biyomedirasyonu için çok uygun ajanlar olduğunu gösterir

(Amosoro vd., 1998). Kompleks polimer yapılarını parçalayabilme yetenekleri nedeniyle toprak ve humus oluşumuna büyük katkı sağladıkları bildirilmiştir (Çiğdem, 2018). Aktinobakteriler herbisitlerin biodegredasyon ve biotransformasyonu için oldukça önemlidirler. Farklı Aktinobakteri gruplarının triazinler, organofosfatlar, triazinones, karbamatlar ve asetanilidler gibi kimyasal yapıları farklı herbisitleri degrade edebildikleri belirlenmiştir (De Schrijver ve De Mot, 1999; Ridhima vd., 2016). Herbisitlerin giderimi ile ilgili farklı yöntemler ve biyolojik giderim yöntemleri literatürde belirlenmiştir.

Herbisitler

Herbisitler, istenmeyen yabani otların ortamdan uzaklaştırılması için kullanılan kimyasal ilaçlardır. Bir pestisit türü olan herbisitlerin kullanımı gün geçtikçe artmakta ve bu nedenle de herbisitler ile ilgili farklı araştırmalarda artmaktadır. Herbisitler birincil üretici olan bitkiler tarafından alınarak otçul hayvanlara aktarılır ve daha sonra etçil hayvanların otçul hayvanları yemesiyle bir üst besin zincirindeki gruba aktarımı gerçekleşmiş olur. Herbisitlerin bu aktarımında; toprağın pH'sına, nem ve sıcaklık oranına, organik madde içeriğine, herbisitlerin tipine ve hayvan türleri etkin rol oynar. Dirençli bir yapıya sahip olan herbisitler insan, hayvan ve çevre için tehlike oluşturmaktadırlar. Herbisitlerin metabolize olmasında hidroliz, biyodegradasyon veya fotoliz (ışınsal bozunma) gibi farklı yollarla etkilidir ve oluşan ara metabolitler de toksik etki gösterebilmektedirler (Akdoğan vd., 2012).

Herbisit Degredasyonu

Pestisitin kaybolması onun transformasyonu veya degradasyonu ile gerçekleşir. Pestisit fotokimyasal, kimyasal veya mikrobiyal olarak degradasyona uğrayabilir ve böylece pestisidin yıkımı meydana gelir (Gavrilescu, 2005).

Pestisitlerin biyodegradasyonunda iki önemli faktör vardır. Bunlardan ilki, mikrobiyal yapı ve mikroorganizmaların optimum yaşam koşullarına sahip olmasıdır. Ortamda bulunan mikroorganizma miktarı, pH, tuzluluk, mikroorganizmalar arası etkileşim, besin miktarı, substrat (pestisit) miktarı, ışık kalitesi ve yoğunluğu gibi durumlar biyodegradasyonu etkileyen faktörler arasındadır. İkinci faktör ise kimyasal yapıyı kapsar ve uygulanan pestisitin moleküler ağırlığı, konsantrasyonu, toksisitesi ve fonksiyonel grupların sudaki çözünürlük durumu ile ilgilidir (Priyadarshani ve Rath, 2012).

Bu çalışma kapsamında farklı lokalitelerden alınan toprak örnekleri kullanılarak izole edilen ve 16S rRNA analizleri ile tanımlanan Aktibakteriler

izolatlarının herbisit toleransları ile farklı Aktinobakteri grupları arasındaki tolerans oranlarındaki farklılıkların belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Aktinobakterilerin İzolasyonu

Prag (Çek Cumhuriyeti), Kösice (Slovakya) ve Viyana (Avusturya) kentinden alınan toprak örnekleri steril kaplara konularak laboratuvara getirilmiştir. Topraklar oda sıcaklığında kurutulduktan sonra elekten geçirilerek büyük parçalar ayrılmıştır. 0.5 gr tartılan toprak örneği 4.5 mL ringer çözeltisinin içine alınmış ve dekontaminasyon işlemi amacıyla 55 °C'de 30 dk bekletilmiştir. Dilüsyon plaka yöntemi kullanılarak seçici ajan içeren spesifik besiyerlerine ekimleri yapılmıştır (Sembiring, 2000). Bennett's agar, glukoz yeast ekstrakt agar (GYEA), SM3 ve tripton yeast ekstrakt agar (TYEA) spesifik besiyeri olarak kullanılmış ve 28 °C'de 7-14 gün inkübe edilmiştir. Elde edilen izolatlar saflaştırılarak %25 gliserol stokta deneylerde kullanılmak amacıyla saklanmıştır.

İzolatların 16S rRNA Gen Bölgesi Analizleri ile Tanımlanması

TYEA ortamına ekilen izolatlar morfolojik olarak değerlendirilmiş ve farklı olanlar seçilerek dizileme çalışmalarına geçilmiştir. İzolatların DNA'ları DNA izolasyon kiti (İnvitrogen) kullanılarak izole edilmiş ve saf olan DNA'ların 16S rRNA gen bölgeleri 27f ve 1525r primerleri kullanılarak çoğaltılmıştır. PZR ürünleri %1'lik agaroz jelde yürütmüş ve görüntüleme cihazında kontrolleri yapılmıştır. Seçilen izolatların DNA dizileme işlemi Macrogen (Hollanda) firması tarafından ABI 3730 XL DNA dizileyici kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen diziler sequencer programında birleştirilerek tüm dizi elde edilmiştir. Bu dizilerin geçerliliğini belirlemek için BLASTN programı kullanılmıştır. Diziler daha sonra eztakson server programında analiz edilmiş ve filogenetik analizlerde kullanmak amacıyla en yakın ilişkili tip türler veri bankalarından indirilmiştir. Tip türleri ve ilişkili izolatların filogenetik analizleri MEGA X programı kullanılarak yapılmıştır (Özdemir Koçak vd., 2014; Özdemir Koçak, 2019). İzolatlara ait filogenetik soy ağaçları oluşturulurken neighbor-joining (Saitou ve Nei, 1987) algoritması ve Jukes-Cantor uzaklık matriksi metodu kullanılmıştır (Jukes ve Cantor, 1969).

Herbisit Deneyleri

Herbisit Ana Stok Hazırlama

Granül formda olan Granland ve sıvı formda olan Topcup ticari isimli 2 adet herbisit kullanılmıştır. Herbisit ana stokların tartımları yapılarak 4000 mg/l olacak şekilde sulandırılmıştır.

Broth Mikro ve Makrodilüsyon Testleri

Herbisit giderimini belirlemede kullanılacak suşlar, Luria-Bertani (LB) agar, tripton yeast ekstrakt agar (TYEA) ve nütrient agarda (NA) aktifleştirilmiştir. Aktifleştirilen suşların herbisite olan toleransları broth mikrodilüsyon tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla ana stoktan alınan madde 4000 mg/L olacak şekilde sulandırılmıştır. Mikroorganizmalar 0.1 OD değerine ayarlanarak 96 çok oyuklu mikro plakalara konulmuştur. Minimum bakterisid konsantrasyonunu (MBC) belirlemek için, bakteri büyümesinin olmadığı her bir kuyucuktan 10 µl örnek alınarak nütrient agara inoküle edilmiş ve 37 °C'de 24 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Her bir test, olası test hatalarını minimuma indirgemek amacıyla üçer defa yapılmıştır ve benzer sonuçlar alınmıştır.

Mikrodilüsyon testinde sonuç alınamayan KSC8 için makrodilüsyon testi yapılmıştır. Broth olarak hem Müller Hinton broth (MHB) hem de KSC8 suşunun en iyi ürediği N-Z Amine broth kullanılmıştır.

Herbisitli Agar Testi

Test suşlarının katı ortamdaki herbisit degredasyonlarını belirleyebilmek amacıyla herbisit eklenmiş LB agar ortamı kullanılmıştır. LB agar-herbisit içeren ortam oluşturulmak için 0.1 g herbisit 10 ml besiyerine eklenmiştir. Steril falkonlar yardımıyla şişeden alınarak ölçülen 20 ml besiyeri petrilere dökülüp kuruması beklenmiştir. Seçilen test suşları, %1'lik herbisit konsantrasyonu içeren ve içermeyen petrilere nokta inokülasyon tekniği ile ekimleri yapılmıştır. Pozitif kontrolle kıyaslanarak Aktinobakterilerin gelişimi ve çevresinde oluşturdukları açık alan değerlendirilmiştir.

BULGULAR

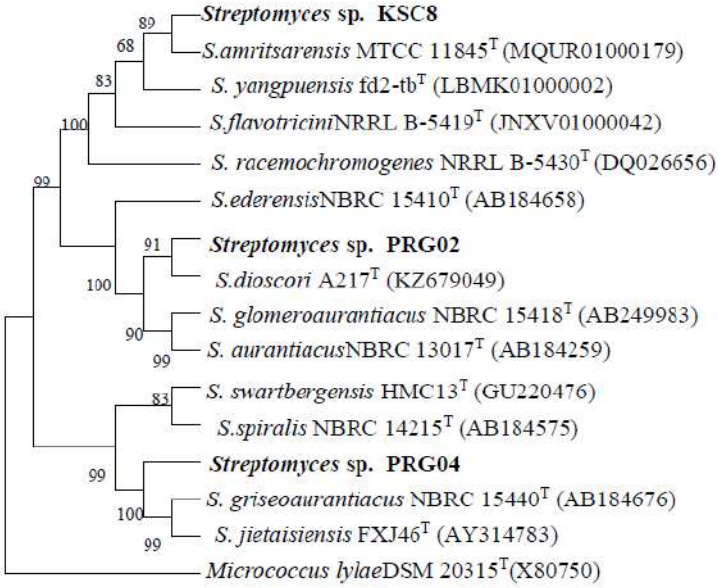
Aktinobakterilerin İzolasyonu

Prag (Çek Cumhuriyeti), Kösice (Slovakya) ve Viyana (Avusturya) kentinden alınan toprak örnekler kullanılarak dilüsyon plaka yöntemi ile yapılan izolasyon çalışmasında elde edilen izolatların morfolojik olarak farklı olanları seçilmiş ve saflaştırma işlemi sonrası %25 gliserol stoklarda stoklanmıştır.

İzolatların 16S rRNA Gen Bölgesi Analizleri ile Tanımlanması

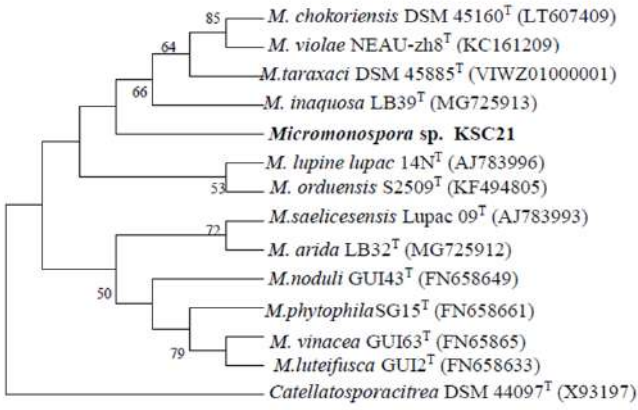
16S rRNA gen bölgesi dizileri elde edilen suşların dizileri sequencer programında birleştirilerek tüm diziler elde edilmiştir. BLASTN programında doğrulanan bu diziler (1,380-1.515 nükleotid) daha sonra eztakson server programında analiz edilmiştir. Tip türleri ve ilişkili izolatların filogenetik analizleri MEGAX programı kullanılarak yapılmıştır (Özdemir Koçak vd., 2014; Özdemir Koçak, 2019). Filogenetik ağaçlar Şekil 1-3'de görülmektedir.

Streptomyces sp. KSC8 suşu *S. amritsoresis* tip türü ile ilişkili olduğu ve %99,4 benzerlik ve 8 nt farklılığı olduğu belirlenmiştir. *Streptomyces* sp. PRG02 suşu *S. glameroauranticus* tip türü ile akraba olduğu tespit edilmiştir (%98.5 benzerlik ve 21 nt farklılık). *Streptomyces* sp. PRG04 suşunun *S. jiantiacus* tip türü ile %99.4 benzerlik ve 8 nt farklılığa sahip olduğu görülmüştür (Şekil 1).



Şekil 1. *Streptomyces* cinsine ait izolatlar ile en yakın ilişkili tip türlerinin 16S rRNA gen bölgesi analizine dayalı filogenetik soyağacı. Dış grup olarak *Micrococcus lylae* DSM 20315^T tip türü kullanılmıştır.

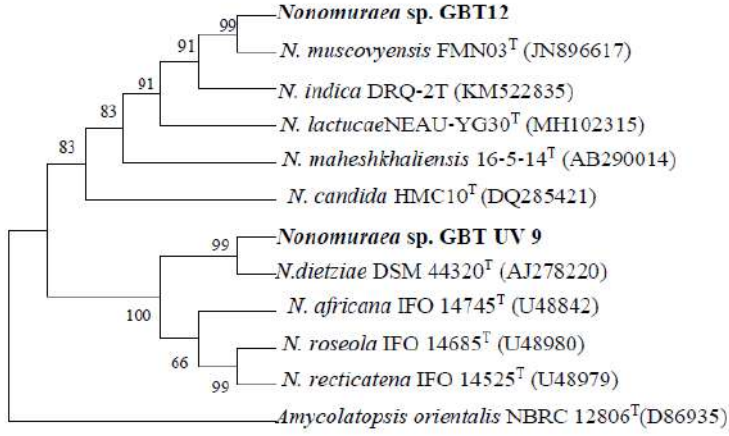
Micromonospora cinsi ile ilişkili olduğunu belirlediğimiz KCS21 suşunun *M. vinecea* tip türü ile %98.9 benzerlik ve 15 nt farklılığa sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. *Micromonospora* cinsine ait izolat ile en yakın ilişkili tip türlerinin 16S rRNA gen bölgesi analizine dayalı filogenetik soyağacı. Dış grup olarak *Catellatospora citrea* DSM 44097^T tip türü kullanılmıştır.

Nonomuraea sp. GBTUV9 suşunun *N.dietzia* (%97.5 benzerlik; 34 nt farklılığı) tip türü ile, GBT12 suşununda *N.muscovyensis* tip türü ile (%99.4 benzerlik; 7 nt farklılığı) ilişkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 3).

16S rRNA dizileme çalışmaları ile *Streptomyces* sp. PRG02 (%98.5 benzerlik ve 21 nt farklılığı), *Micromonospora* sp. KSC21 (%98.9 benzerlik ve 15 nt farklılığı) ve *Nonomuraea* sp. GBTUV9 (%97.5 benzerlik ve 34 nt farklılığı) suşlarının olası birer yeni tür adayı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. *Nonomuraea* cinsine ait izolatlar ile en yakın ilişkili tip türlerinin 16S rRNA gen bölgesi analizine dayalı filogenetik soyağacı. Dış grup olarak *Amycolatopsis orientalis* NBRC 12806^T tip türü kullanılmıştır.

Herbisit Deneyleri

Broth Mikro ve Makrodilüsyon Testi

Aktifleştirilen test organizmalarının herbisite olan duyarlılıkları broth mikrodilüsyon tekniği kullanılarak belirlenmiştir. 4000 mg/L herbisit eklenen 96 çok oyuklu mikro plakalarda mikroorganizmaların inhibisyon oranları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 1-2'de verilmiştir.

Tablo 1: Topcup herbisitinin MIC testi sonuçları

Org. Adı	Kontrol	4000	2000	1000	500	250	125	62,5	31,25	15,625	7,81
PRG04	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GBT12	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
KSC21	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
PRG02	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GBTUV9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tablo 2: Granland herbisitinin MIC testi sonuçları

Org. Adı	Kontrol	4000	2000	1000	500	250	125	62,5	31,25	15,625	7,81
PRG04	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GBT12	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
KSC21	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
PRG02	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GBTUV9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Yapılan MIC testi sonucunda farklı Aktinobakterilerin her iki herbisitin farklı konsantrasyonlarında üreme gerçekleştirdiği görülmüştür. Granland herbisiti en iyi üremenin görüldüğü herbisit olarak belirlenmiştir. *Streptomyces* sp. PRG02 ve *Nonomuraea* sp. GBTUV9 suşlarında inhibisyon oranının çok düşük olduğu belirlenmiştir.

Makrodilüsyon testinde *Streptomyces* sp. KSC8 izolatının en yüksek konsantrasyondan en düşük konsantrasyona kadar farklı konsantrasyonlarda üreme gerçekleştirdiği görülmüştür (Tablo 3).

Tablo 3. *Streptomyces* sp. KSC8 suşunun makrodilüsyon test sonuçları

	Kontrol	4000	2000	1000	500	250
Topcup	+	+	+	+	+	+
Granland	+	+	+	+	+	+

Herbisitli Agar Testi

Agar-herbisit deneyinde nokta inokülasyon yöntemi ile ekilen suşların etkinliği kontrole göre kıyaslanarak değerlendirilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. LB agar-herbisit içeren besiyerindeki bakteri suçlarının çapı

Organizma adı	Kontrol	Topcup	Granland
GBT12	0,9	0,5	1,4
GBTUV9	1,5	1	1,3
PRG02	1,3	1,1	1,4
PRG04	0,8	0,7	1
KSC8	1,1	1,4	1,4
KSC21	1,3	1,7	1,4

Kontrole kıyasla en iyi üreme Granland herbisitli ortamda olduğu görülmüştür. *Nonomuraea* sp. GBT12, *Streptomyces* sp. PRG02, *Streptomyces* sp. PRG04, *Streptomyces* sp. KSC8 ve *Micromonospora* sp. KSC21 suşlarında gelişim oranının kontrole göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Topcup içeren besiyerinde ise *Micromonospora* sp. KSC21 suşu kontrole kıyasla en iyi gelişimi gösterdiği tespit edilmiştir.

TARTIŞMA

Aktinobakterilerin farklı ortamlardan izolasyon çalışmaları günümüzde de güncelliğini korumaktadır. Yeni türlerin keşfi kadar elde edilen yeni suşlardan farklı aktif biyolojik metabolit eldesi önemini korumaktadır. Özellikle tarım, endüstri ve tıp alanlarında yeni metabolit eldesi yeni alternatiflerin oluşmasına olanak sağlayacaktır (Özdemir Koçak, 2019). Bu çalışmada, farklı lokalitelerden işlenmemiş toprak kullanılarak yapılan izolasyon çalışmasında çok sayıda Aktinobakteri elde edilmiş ve morfolojik özelliklerine göre seçilen izolatların 16S rRNA analizleri yapılarak tanımlamaları yapılmıştır. Bu suşlardan 3'ünün *Streptomyces*, 2'sinin *Nonomuraea* ve 1'inin *Micromonospora* cins üyesi olduğu belirlenmiştir. *Streptomyces* sp. PRG02, *Micromonospora* sp. KSC21 ve *Nonomuraea* sp. GBTUV9 suşlarının olası birer yeni tür adayı olduğu tespit edilmiştir.

Filimon vd. (2012) ve Arabet vd. (2014), Actinobacteria dahil olmak üzere bazı bakteri gruplarının herbisitle etkileşiminde farklı özellikler gösterdiğini belirlemiştir. Büyüme için avantaj sağlayan bazı türler de dahil olmak üzere, herbisitler ile muameleden sonra dirençli türler rapor edilmiştir. Bizim çalışmamızda farklı herbisitlere karşı dirençli Aktinobakteri suşlarının olduğu sonucuna varılmıştır.

Arabet vd. (2014)'e göre Actinobacteria izolatları tarafından gösterilen yüksek direncin iki olası açıklaması olabilir: ya suşlar modifiye edilmiş bir asetolaktat sentazına sahiptir, bu da herbisiti hücresel bölünme üzerinde etkisiz hale getirir ya da herbisiti kısmen veya tamamen bozundurmak için gerekli enzimatik özelliklere sahiptirler. En dirençli suşların işlenmiş topraklardan

izole edilmiş olması, herbisite önceden maruz kalmanın bakteri adaptasyonunu kolaylaştırdığını ve hatta herbisit dönüşümü için bir potansiyel geliştirme olasılığı olduğunu göstermektedir.

Ayrıca Rachadi vd. (2018)'nın yapmış olduğu çalışmada sülfonire herbisiti ile işlenmiş topraktan ve işlenmemiş topraktan aktinobakteri suşları izole etmişlerdir. İşlenmiş ve işlenmemiş topraktan izole edilen suşların sayısının oldukça benzer olduğunu literatüre kazandırmışlardır. İşlenmiş topraktan izole edilen suşlar arasında yüksek dozdaki herbisite dirençli 2 suş belirlemişlerdir. Sunulan çalışmada işlenmemiş topraktan izole edilen suşlar kullanılmış ve mikro ve makrodilüsyon testinde 6 izolatın da farklı iki herbisite karşı direnç gösterdiği belirlenmiştir.

Katı ortam kullanılarak yapılan testlerde de Aktinobakteri suşlarının agar-herbisit ortamlarında da kontrole kıyasla iyi bir üreme sağladıkları belirlenmiştir. Genel olarak granland herbisitli agarın kontrol grubuna göre zon çapının daha geniş olması bu herbisiti bakterilerin metabolizmasında yan ürün olarak kullanmış olması veya farklı enzim sistemleri ile etkisiz hale getirmiş olabileceğini düşündürmektedir. Sonuç olarak herbisite en dirençli bakteri suşları; *Nonomuraea* sp. GBT12, *Streptomyces* sp. PRG02, *Streptomyces* sp. PRG04, *Streptomyces* sp. KSC8 ve *Micromonospora* sp. KSC21 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile gelecek yıllarda herbisitle mücadelede dirençli Aktinobakteri suşlarının kullanılmasına olanak sağlayacağı öngörülmektedir.

Kaynakça

1. Akdoğan A, Divrikli Ü, Elçi E. 2012. Pestisitlerin önemi ve ekosisteme etkileri. Akademik Gıda. 10(1) 125-132.
2. Amosoro MJG, Carlino Federico J, Ramero NC, Hill R, Oliver G. 1998. Sreaning of heavy metaltolerant actinomycetes isolated from Sali River. J. Gen. Apply. Microbiol. 44, 29-32
3. Arabet D, Tempel S, Fons M. 2014. Effects of sulfonylurea herbicide on the soil bacterial community. Environ Sci Pollut Res. 21(8):5619-5627
4. Bhatti AA, Haq S, Bhat RA. 2017. Actinomycetes benefaction role in soil and plant health, Microbial Pathogenesis, 111, 458-467.
5. Çiğdem U. 2018. Sakarya Nehir Kaynağı Sedimentinden İzole Edilen Prokaryotların 16S rRna Dizilmesi İle Moleküler Tiplendirilmesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
6. Çil E. 2011. Farklı habitatlardan izole edilen Actinomadura, Micromonospora, Nocardia ve Streptomyces suşlarının moleküler taksonomisi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
7. Çil E, Işık K, Özdemir Koçak F. 2016. Bazı Toprak Aktinomisetlerinin Antimikrobiyal Aktivite ve Antibiyotik Duyarlılıkların İncelenmesi, Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg, 6 (2): 75-84.
8. Ertekin SG. 2020. Termofilik Aktinomisetlerin İzolasyonu, Moleküler Karakterizasyonu ve Kompost Karışımlarında Etkilerinin Belirlenmesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
9. Filimon MN, Popescu R, Borozan AB, Bordean DM, Dumitrescu G, Voia SO. İnfluence of xenobiotic substances on actinomycete communities in soil. Anim Sci Biotech. 2012;45(2):221-224
10. Flärdh K, Buttner MJ. 2009. *Streptomyces* morphogenetics: dissecting differentiation in a filamentous bacterium. Nature Reviews Microbiology, 7(1): 36-49.
11. Gao B, Gupta RS. 2005. Conserved İndels İn Protein Sequences That Are Characteristic of the Phylum Actinobacteria, International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 55: 2401–2412
12. Gavrilescu M. 2005. Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. Eng.Life.Sci. No:6.
13. Jukes TH, Cantor CR. 1969. Evolution of protein molecules, Mammalian Protein Metabolism, in Munro, R.E., ed, Academic Press, New York, pp. 21–132

14. Özdemir Koçak F, Işık K, Veysioğlu A, Tatar D, Şahin N. 2014. *Nonomuraea muscovyensis* sp. nov., isolated from soil. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 64: 2467–2472.
15. Özdemir Koçak F. 2019. Identification of *Streptomyces* strains isolated from *Humulus lupulus* rhizosphere and determination of plant growth promotion potential of selected strains, Turkish Journal of Biology, 43(6): 391-403.
16. Priyadarshani I, Rath B. 2012. Commercial and industrial applications of micro algae – A review. J. Algal Biomass Utln. 3: 89–100.
17. Rachedi K, Zermane F, Tir R, Ayache FZ, Duran R, Lauga B, Karama S, Simon M, Boulahrouf A. 2018. Effect of sulfonylurea tribenuron methyl herbicide on soil actinobacteria growth and characterization of resistant strains. Brazilian journal of microbiology, 49:79-86
18. Radhika S, Bharathi I, Radhakrishnan M, Balagurunathan R. 2011. Bioprospecting of fresh water actinobacteria: Isolation, characterization and antagonistic potential of selected actinobacteria, Journal of Pharmacy Research, 4(8): 2584-2586
19. Ridhima A, Kumar Mishra N, Sharma AK. 2016. *Brevibacillus borstelensis* and *Streptomyces albogriseolus* have roles to play in degradation of herbicide, sulfosulfuron. Biotech, 6(2): 1-7.
20. Saitou N, Nei M. 1987. The neighbor-joining method: a new method for reconstructing phylogenetic trees. Molecular biology and evolution, 4(4), 406-425.
21. Schrijver A, René DM. 1999. Degradation of pesticides by actinomycetes." Critical reviews in microbiology 25(2): 85-119.
22. Sembiring L. 2000. Selective İsolation and Characterisation of *Streptomyces* Associated with the Rhizosphere of the Tropical Legume *Paraserianthes falcataria* (L)Nielsen, *Ph. D.Thesis. University of Newcastle Upon Tyne*, UK .
23. Sharma M, Dangi P, Choudhary M. 2014. Actinomycetes: source, identification, and their applications. Int J Curr Microbiol App Sci, 3(2): 801-832.

YENİ BİR ANTİ COVID-19 MOLEKÜLÜN MOLEKÜLER GEOMETRİK YAPI, TİTREŞIM SPEKTRUMU VE MOLEKÜLER YERLEŞTİRME ÜZERİNE DFT HESAPLAMALARI

Doç. Dr. HACER GÜMÜŞ

Kocaeli Üniversitesi, Gölcük MYO, Automotive Technology
ORCID: 0000-0002-6486-0515

1. GiRiŞ

B10 vitamini olarak da bilinen P-aminobenzoik asit (PABA) [1], bazı gıdalarda bulunan ve kimyasal (azo boyalar, tuzlar, folik asit ve hedef esterler) endüstrisi tarafından üretilen organik bir bileşiktir. Morfolin-4-ium p-aminobenzoate (MPABA) molekülü, PABA (p-Aminobenzoic asit) ailesinin yeni bir kristalidir.

Sentetik bir organik bileşik olan MPABA molekülünün moleküler yapısı, bir azo grubu (-N=N-) içerir. MPABA molekülü, tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyaların üretiminin temelini oluşturmaktadır. Ayrıca MPABA molekülü folik asit [2] sentezinde bakteriyel bir kofaktör gibi davranır. Sülfonamidin PABA yerine enzim [3] yüzeyindeki aktif bölgeye girmesi enzimin aktivitesini bozar ve dihidrofolik asit [4] sentezini engeller. Yarışmalı inhibisyonun meydana gelmesi için (bir PABA molekülünün folik aside dönüşümünün önlenmesi), çok sayıda sülfonamid molekülü gereklidir [5].

Morfolin-4-ium p-aminobenzoat (MPABA) [$C_4H_{10}NO^+$,$C_7H_6NO_2^-$]'nin kristal yapısı G.Shanmugamet al. 2012 yılında [1]. G.Shanmugam ve ark. sentezlenen [1] MPABA molekülü ve moleküler yapısal, termal, titreşimsel ve UV-görünür iletim analizleri deneysel olarak incelenmiştir. Ancak MPABA molekülü için deneysel verilerin teorik hesaplamaları yapılmamıştır. Bu yazımızda bu eksikliği gidermek için Gaussian 09 programı ile MPABA molekülünün teorik verilerini DFT/B3LYP/6-311++G ve DFT/HSEH1PBE/6-311++G seviyelerinde hesapları yapıldı. Ek olarak; SAR-CoV-2 ana proteazı (PDB 6LU7) ile moleküler yerleştirme hesaplamaları AutoDock Tools kullanılarak yapıldı.

2. BİLGİSAYAR HESAPLAMA DETAYLARI

2.1. DFT hesaplamaları

MPABA molekülünün moleküler simülasyon modellemesi Gaussian 09W paketinde DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [6]. Sonuç veri dosyaları Gaussian View 5 programı [7] kullanılarak görselleştirildi. MPABA molekülü için moleküler geometrik parametreleri ve IR spektrum analizi DFT yönteminin B3LYP ve HSEH1PBE seviyelerinde 6-311++G (d,p) temel seti [8] ile kullanılarak hesaplanmıştır. İşlevsel olarak B3LYP yaklaşımı, optimize edilmiş geometri ve frekansları belirlemek için gaz fazında kullanıldı.

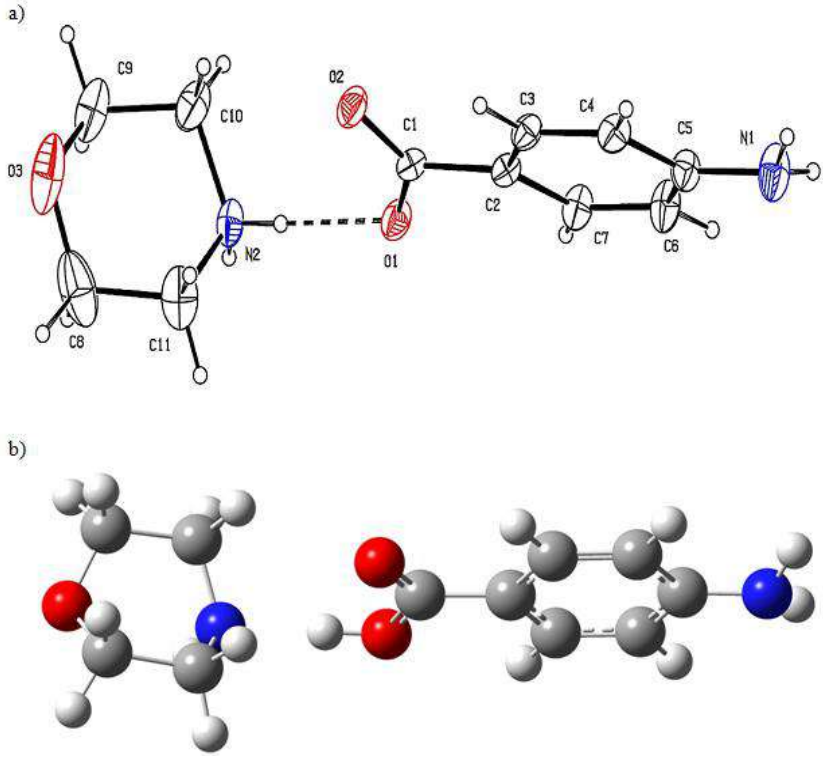
2.2. Moleküler Yerleştirme Hesapları (Ligand ve hedef protein hazırlama)

Moleküler yerleştirme hesaplamalarına başlamadan önce, SAR-CoV-2 ana proteazının (6LU7) 3D moleküler yapısı, Yapısal Biyoinformatik Araştırma Laboratuvarı'nın (RCSB) Protein Veri Bankasından (PDB) indirildi [9]. Böylece moleküler yerleştirme hesaplamaları için ligand (MPABA) ve hedef (PDB 6LU7) belirlendi. Moleküler Yerleştirme hesaplamaları, ligand-protein yerleştirme etkileşimlerini bulmak için AutoDock Tools (ADT) Sürüm 1.5.6 [10] kullanılarak yapıldı. PyMOL yazılım paketi [11], AutoDock (sürüm 4.0) programının [12] çıktısını analiz etmiştir. Ek olarak, Discovery Studio Visualizer 3.5 yazılımı [13], proteindeki sabitlenmiş aktif bölgeleri ve bunun H-bağ etkileşimlerini görselleştirmek için kullanıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Geometrik optimizasyon

MPABA molekülü G.Shanmugamet ve ark. [1]. Birim hücre parametreleri a=5.948(5), b=18.033(4), c=10.577(5) (Å cinsinden) β=90.40(1)° ve V=1134.5(11) Å3. Atomların numaralandırılması Şekil 1a [1]'de ve elde edilen geometrik yapı Şekil 1b'de görülmektedir.



Şekil 1a MPABA molekülünün deneysel yapısıb MPABA molekülünün taban durumunda kararlı yapısı

Moleküler geometrik parametreler Gaussian 09W programınında vakum altında gaz fazında DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve DFT/HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.Tek kristalli X-ışını kırınımı ile elde edilen sonuç dosyalarında belirlenen katı hal moleküler yapısı ve hesaplanan geometrik (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar) parametreler Tablo 1'de karşılaştırılmıştır.

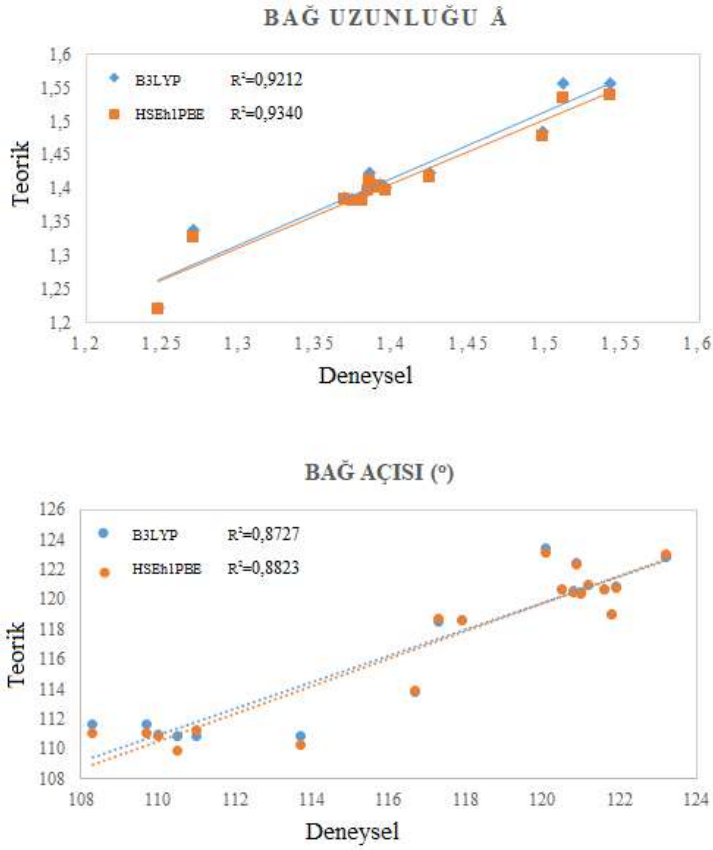
Tablo 1 MPABA molekülünün geometric parametreleri

Parametreler	**Deneysel**	**Teorik**	
	X-Ray	**DFT/B3LYP**	**DFT/ HSEH1PBE**
Bağ Uzunluğu (Å)			
C1-O2	1.247(4)	1.22154	1.21915
C1-O1	1.270(4)	1.33788	1.32677
C1-C2	1.498(5)	1.48356	1.47810
C2-C7	1.384(5)	1.40105	1.39657
C2-C3	1.395(5)	1.40082	1.39627
C3-C4	1.373(5)	1.38493	1.38140

C4-C5	1.391(5)	1.40610	1.40273
C5-N1	1.380(5)	1.38854	1.38075
C5-C6	1.389(5)	1.40530	1.40191
C6-C7	1.368(5)	1.38652	1.38295
C8-O3	1.424(11)	1.42358	1.41706
C8-C11	1.542(9)	1.55748	1.53829
C9-O3	1.385(8)	1.42358	1.41268
C9-C10	1.511(7)	1.55749	1.53585
C10-N2	1.493(6)	1.47470	1.47335
C11-N2	1.463(7)	1.47478	1.46370
Bağ Açısı (º)			
O2-C1-O1	123.2(3)	122.81331	123.01904
O2-C1-C2	120.1(3)	123.41257	123.11416
O1-C1-C2	116.7(3)	113.77412	113.86680
C7-C2-C3	117.3(3)	118.54746	118.68192
C7-C2-C1	120.9(3)	122.41079	122.31850
C3-C2-C1	121.8(3)	119.04175	118.99958
C4-C3-C2	121.2(3)	120.99595	120.94145
C3-C4-C5	121.0(3)	120.45139	120.42385
N1-C5-C4	121.6(4)	120.64005	120.62740
C6-C5-C4	117.9(3)	118.62006	118.64929
C7-C6-C5	120.8(4)	120.55201	120.52300
C6-C7-C2	121.9(3)	120.83302	120.78025
O3-C8-C11	111.0(6)	110.89660	111.26917
O3-C9-C10	110.5(5)	110.90485	109.90714
N2-C10-C9	109.7(5)	111.68970	111.07601
N2-C11-C8	108.3(4)	111.68970	111.06367
C11-N2-C10	113.7(4)	110.90437	110.24816
C9-O3-C8	110.0(4)	110.98402	110.82419
Dihedral Açılar (º)			
O2-C1-C2-C7	-163.0(4)	-179.95412	179.72080
O1-C1-C2-C7	16.1(5)	0.05007	-0.26649
O2-C1-C2-C3	13.6(5)	0.02179	-0.30592
O1-C1-C2-C3	-167.3(3)	-179.97401	179.70679
C7-C2-C3-C4	-0.8(5)	0.02004	0.05006
C3-C4-C5-C6	0.0(6)	-0.12400	-0.15276
N1-C5-C6-C7	178.3(4)	177.57408	177.68626
C4-C5-C6-C7	-1.8(7)	0.11422	0.18369
C5-C6-C7-C2	2.4(7)	0.05794	-0.09930
C3-C2-C7-C6	-1.0(6)	-0.02999	-0.01900
C1-C2-C7-C6	175.7(4)	179.94604	179.95437
O3-C9-C10-N2	56.7(6)	-2.98118	-29.36309
O3-C8-C11-N2	-55.4(7)	3.20928	-23.80272
C8-C11-N2-C10	49.8(7)	51.01198	61.53772
C9-C10-N2-C11	-51.0(6)	-51.13477	-33.49511
C10-C9-O3-C8	-64.3(7)	59.60338	69.69971
C11-C8-O3-C9	64.0(6)	-59.72907	-40.79314

Çalışmada teorik bağ uzunlukları (C-C için) HSEH1PBE ve B3LYP'de sırasıyla 1.38140-1.53829 ve 1.38493-1.55749 (Å cinsinden) aralığında bulunmuştur. Deneysel bağ uzunlukları (C-C) 1.368(5) ve 1.542(9) (Å cinsinden) aralığında görülmektedir [1]. Deneysel C1-O2 ve C10-N2 bağ uzunlukları sırasıyla 1.247(4) ve 1.493(6) Å'dir [1]. Hesaplanan bağ uzunlukları, B3LYP için 1.22154, 1.47470 Â ve HSEH1PBE için 1.21915, 1.47335 Â olarak gözlendi. Deneysel O2-C1-O1 bağ açısı 123.2(3)˚ [1]'dir ve bu açı B3LYP için 122.81331˚ ve HSEH1PBE için 123.01904˚ olarak görülmüştür. MPABA molekülü için teorik ve deneysel sonuçlar arasında Tablo 1'de görüldüğü gibi iyi bir uyum gözlenmiştir. Farklılıkların nedeni, deneysel verilerin katı fazda ve teorik verilerin gaz fazında olmasıdır.

MPABA molekülünün hesaplanan ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açılarının korelasyon grafikleri Şekil 2 de gösterilmektedir.



Şekil 2. MPABA molekülünündeneysel ve hesaplanmış (6-311++G(d,p) düzeyinde) moleküler bağ uzunlukları ve moleküler bağ açılarının korelasyon grafikleri.

DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve DFT/HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları ile teorik olarak hesaplanan ve deneysel gözlemlenen bağ uzunluğu korelasyon grafiği Şekil 2 de gösterildiği gibi 0.9212 ve 0.9340 olarak saptanmıştır. Yine aynı metotlar ile hesaplanan bağaçıları arasındaki korelasyon değerleri ise sırasıyla 0.8727 ve 0.8823 olarak saptanmıştır.

3.2. İnfrared (IR) Spektrum Analizi

Kızıl ötesi bölgede elektromanyetik ışımanın etkileşmesi sonucu molekülün bir üst seviyeye yani uyarılmış duruma geçmesimtitreşim spektroskopisi olarak bilinen IR spektrumunu oluşturur. Bu bölgede moleküllerin bağ gerilme titreşimleri ve açı bükülmeleri incelenmektedir. Elektromanyetik dalganın görünür ışık ve mor ötesi bölgesinde ise elektromanyetik ışınım molekülün değerlilik elektronları ile etkileşerek yer değiştirmelerine neden olabilir.

MPABA molekülünün deneysel olarak bildirilen spektrum ve bant titreşimlerini G.Shanmugamet ve ark. [1] 4000-400 cm^{-1} Orta-kızılötesi (IR) bölgesinde incelemiştir [1]. Bu çalışmada teorik olarak hesaplanantitreşim frekansları MPABA molekülü için Gaussian programında DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve DFT/HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemlerinde hesaplanmıştır.

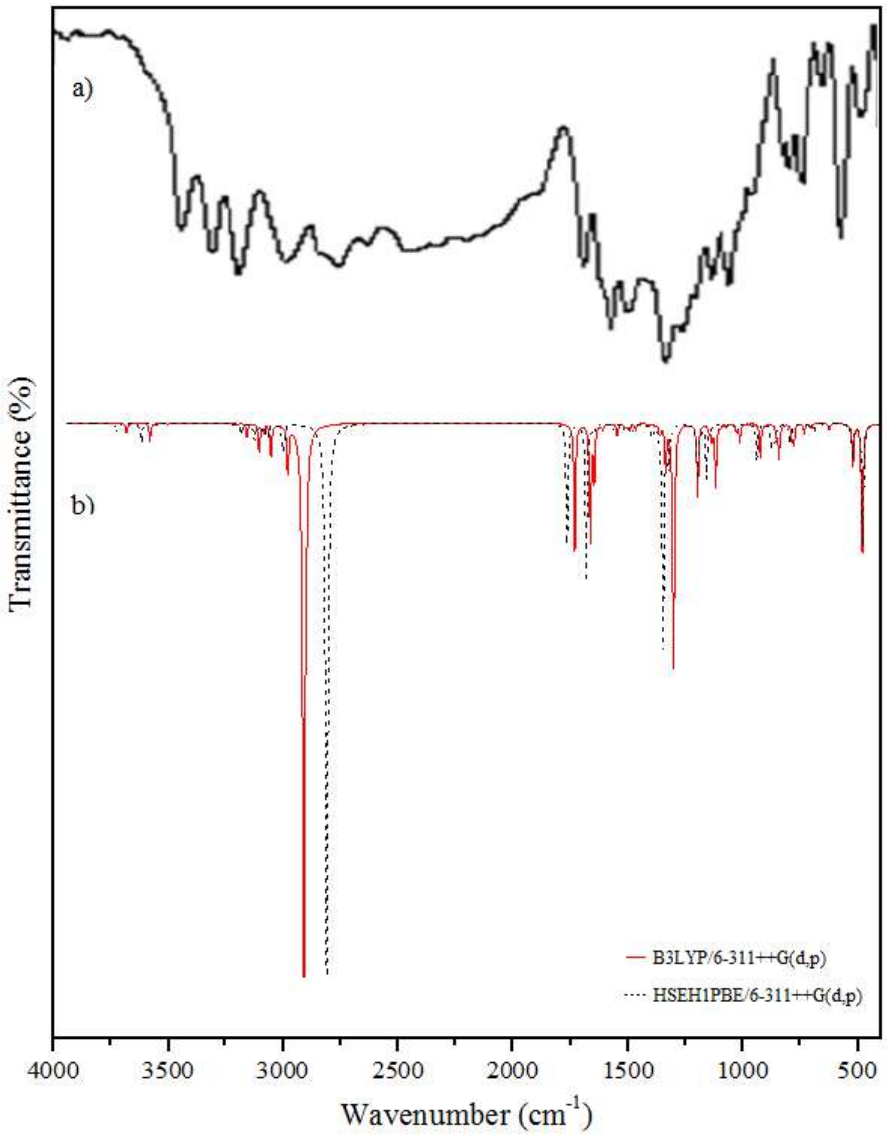
Genel olarak, bir harmonik ve temel set eksikliklerine göre, harmonikDFT frekanslarının, deneysel(harmonik) titreşim dalga sayılarını olduğundan fazla tahmin ettiği bilinmektedir. Bu nedenle, hesaplanan titreşim dalga sayıları, B3LYPfonksiyonu durumunda 0.9970 e eşit bir faktöre göre küçültülmüştür.Gaz fazında B3LYP/6311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan değerler katı fazdaki deneysel değerlerle uyumlu olması için 0.9970 katsayısı ile çarpılması bu uyumsuzluğu gidermektedir. HSEH1PBE/6311++G(d,p) yönteminde ise 0.9614 [8] katsayısı ile çarpılmıştır.

MPABA molekülünün harmonik titreşim frekansları ve ölçek faktörleriyle çarpılan atamaları Tablo 2'de listelenmiştir.

Tablo 2 MPABA molekülünün titreşim dalgasayıları ve işaretlemeleri

İşaretlemeler	**Deneysel(cm^{-1})**	**B3LYP**	**HSEH1PBE**
N–H asimetrik gerilme	3442.68	3670.70	3581.46
N–H simetrik gerilme	3312.99	3568.95	3477.85
CH_2asimetrik gerilme	2997.24	3075.53	2974.77
CH_2 simetrik gerilme	2765.97	2968.15	2881.60
C=O	1700.01	1725.73	1695.72
C=C	1715.24	1658.30	1617.04
COO^- asimetrik gerilme	1597.01	1604.66	1573.80
COO^- simetrik gerilme	1366.17	1356.55	1338.89
C–O–C asimetrik gerilme	1167.39	1142.13	1114.14
C–O–C simetrik gerilme	1090.81	1114.42	1094.78
C–N düzlem içi bükülme	999.70	1010.29	982.782
Aromatik C–H düzlem dışı bükülme	835.89	848.168	825.343
C–N–H bükülme	775.66	784.210	764.525
CH_2sallanma	688.28	730.352	662.703
N–H düzlem dışı bükülme	610.44	622.995	605.490
C–N düzlem dışı bükülme	527.29	546.785	522.031
C=C düzlem dışı bükülme	442.30	422.180	407.095

Tablo 2'de görüldüğü gibi C-H_2 asimetrik germe titreşim bandı 2997 cm-1'de deneysel olarak gözlemlenirken teorik titreşim frekansları B3LYP yönteminde 3076 cm^{-1} ve HSEH1PBE yönteminde 2975 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. N-H simetrik germe titreşim bandı deneysel olarak 3313 cm^{-1}de gözlemlenirken, teorik olarak B3LYP yönteminde 3569 cm^{-1} ve HSEH1PBE yönteminde 3478 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C=O germe titreşim bantları deneysel olarak 1700 cm^{-1}de gözlenirken, B3LYP yönteminde 1726 cm^{-1} ve HSEH1PBE yönteminde 1696 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yerel ve gradyan düzeltmeli DFT yöntemi ile hesaplamalı titreşim frekanslarının deneysel frekanslarla uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca HSEH1PBE yöntemi ile hesaplanan değerler deneysel değerlere daha yakındır. MPABA molekülü için deneysel [1] ve hesaplanan harmonik titreşim frekansları Şekil 2 de gösterilmektedir.



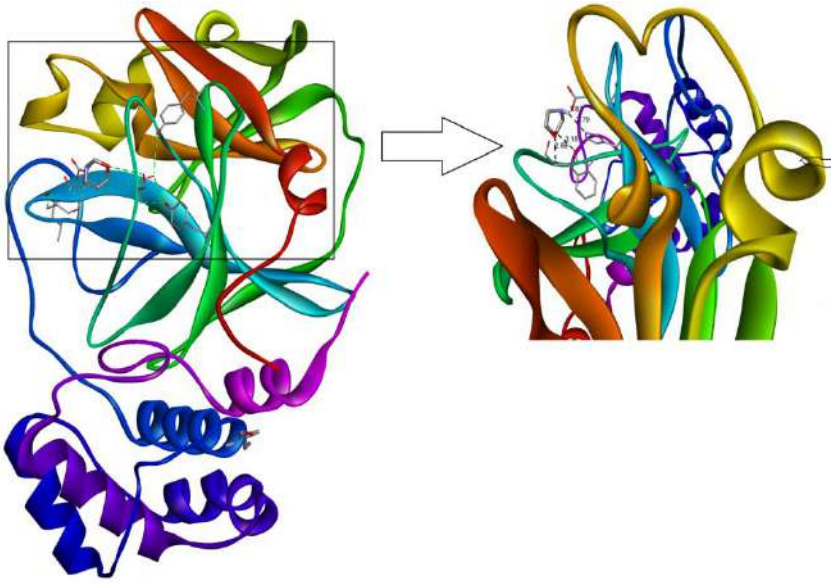
Şekil 3 MPABA molekülünün a FT-IR spektrum b teorik IR spectrum.

3.3. Moleküler Yerleştirme

Antimikrobiyal etkinliğin altında yatan olası moleküler ve atomistik olayları anlamak için, komplekslerin hedef bağlı yapılarını serbest enerji seviyeleri ile elde etmek önemlidir.Proteinler, yapısal olduğu kadar hayati fonksiyonların önemli bir bölümünü yerine getiren biyolojik makromoleküllerdir [14]. Proteinler, proteinlere veya kendileri gibi diğer moleküllere bağlanarak işlevlerini yerine getirirler. Biyolojiyi moleküler düzeyde anlamak için protein-ligand etkileşimleri çalışılmalıdır. Protein-ligand etkileşim sistemi ve bunların bağlanmasından sorumlu mekanizmalar hakkında bilgi, ilaçların keşfi, tasarımı ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Moleküler yerleştirme, AutoDock (versiyon 4.0) programı ile gerçekleştirilmiştir. Program, yerleştirme simülasyon süreçlerinde yarı deneysel bir serbest enerji kuvveti alır. Kuvvet alanı (Vi) ve bağlanmadan sonra (ΔSconf) konformasyon alentropisi kaybını içerir:

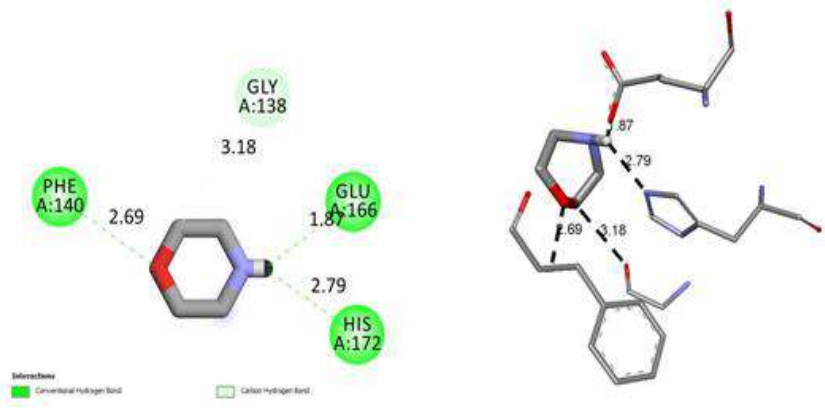
$$\Delta G = (V_{bound}^{L-L} - V_{unbound}^{L-L}) + (V_{bound}^{P-P} - V_{unbound}^{P-P}) + (V_{bound}^{P-L} - V_{unbound}^{P-L} + \Delta S_{conf})$$

burada L, ligandı belirtir ve proteazı tercih eder [15]. Moleküler yerleştirme hesaplamalarına başlamadan önce, SAR-CoV-2 ana proteazının (6LU7) 3D moleküler yapısı, Protein Veri Bankasından (PDB) indirildi. Hedef proteaz (PDB 6LU7) ve ligand (MPABA) nın AutoDock programında hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplama sonuçlarından alınan verilerden 3 boyutlu moleküler etkileşim diyagramları görselleştirilip Şekil 4 de görülmektedir.



Şekil 4. 6 MPABA molekülünün PDB 6LU7 ana proteazının aktif bölgelerine 3 boyutlu etkileşim diyagramları.

Ayrıntılı 2 boyutlu etkileşim diyagramları Şekil 5 de görülmektedir.



Şekil 5.MPABA molekülünün PDB 6LU7 ana proteazının aktif bölgelerine bağlanma yönelimi ve 2D moleküler etkileşim diyagramları.

MPABA moleküler yerleştirme, COVID-19 ana proteazının (PDB 6LU7) aktif bölgelerinde incelenmektedir.). Covid-19 (PDB 6LU7) hedef proteaz, -2,6 kcal/mol minimum bağlanma enerjisi, -3,43 kcal/mol moleküller arası enerji ve 12,37 mikromolar (mM) inhibisyon sabiti sergiler. Ligand-proteaz arasındaki sapma analiz edilir ve MPABA için ortalama sapma karesi (RMSD) değeri 15.36 olarak hesaplanır. Moleküler yerleştirme sonuçları, sentezlenen Morfolin kompleksinin, PDB 6LU7'nin 1.87-2.79 A'lik bir etkileşim uzunluğu ile karakterize edilen A140-A166-A172 tortusu ile geleneksel hidrojen bağı etkileşimlerine ve aynı zamanda tortu ile karbon hidrojen bağı etkileşimlerine sahip olduğunu göstermektedir. Etkileşim uzunluğu 3.18 A. bağ etkileşimi olan A138. Morfolin kompleksi için elde edilen en iyi konformasyonun toplam enerjisi 3.43 kcal/mol, inhibisyon sabiti ise 12.37 μM (mikromolar) olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre Morfolin sentezinin kompleks PDB 6LU7 ile yarı aktif olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Protein-ligandı hakkında daha detaylı bilgi sahibi olmak için MPABA molekülünün tüm fizikokimyasal özelliklerini inceledik. İlk olarak, MPABA molekülünün geometrisi, 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak DFT/B3LYP ve DFT/HSEH1PBE yöntemi ile farklı seviyelerde optimize edilmiştir. Bağ mesafeleri, bağ açıları ve dihedral açılar gibi hesaplanan yapısal parametreler deneysel değerlerle iyi bir şekilde karşılaştırılmıştır. Ayrıca IR spektrumları hesaplanan değerler ve yapılan atamalar deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Son olarak, COVID-19 ana proteaz (6LU7) ve ligandın (MPABA) moleküler etkileşimi kenetlenir ve minimum bağlanma enerjisi değeri incelenir. Moleküler yerleştirme çalışması ile aktif site bağlanma özellikleri ve bağlanma konformasyonları görsel olarak görülür.

REFERENCES

1. Shanmugam, G., Kumar, K. R., Sridhar, B., and Brahadeeswaran, S., 2012. Synthesis, structure, growth and characterization of a novel organic NLO single crystal: Morpholin-4-ium p-aminobenzoate. Mater. Res. Bull. 47: 2315-2323.
2. [2] Robinson, F. A. 1966. The vitamin Co-factors of Enzyme Systems. Pergamon, London, 541: 1-499.
3. [3] Pauling, L., Hayward, R., and Freeman, W. H. 1964. The Architecture of Molecules. San Francisco, 56.
4. [4] Gracin, S., and Rasmuson, A. C. 2004. Polymorphism and Crystallization of p-Aminobenzoic Acid. Cryst. Growth Des. 4, 1013-1023.
5. [5] Etter, M.C., and Frankenbach, G.A. 1989. Hydrogen-bond directed cocrystallization as a tool for designing acentric organic solids. Chem. Mater. 1,: 10-12.
6. [6] Frisch M.J. et al. 2009. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
7. [7] GaussView, Version 5, R Dennington, T Keith and J Millam (Shawnee Mission, KS: Semichem Inc) 2009.
8. [8] Altürk, S., Avcı D., Tamer Ö., Atalay Y., 1Hepyrazolee3ecarboxylic acid: Experimental and computational study, Journal of Molecular Structure 1164 (2018) 28-36. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.032
9. [9] http://www.rcsb.org/
10. [10] Sanner, M. F. Python: A Programming Language for Software Integration and Development. Journal of Molecular Graphics and Modelling 1999, 17, 57-61.
11. [11] De Lano, W. L. The PyMOL Molecular Graphics System; De Lano Scientific: San Carlos, CA, 2004.
12. [12] Morris, G. M.; Huey, R.; Lindstrom, W.; Sanner, M. F.; Belew, R. K.; Goodsell, D. S.; Olson, A. J. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. Journal of Computational Chemistry 2009, 30, 2785-2791. DOI: 10.1002/jcc.21256.
13. [13] Dassault Syst_emes BIOVIA DiscoveryStudio Modeling Environment. Release 2017 Dassault Systemes, 2016.
14. [14] Khattab, M. and Al-Karmalawy, A. A., Frontiers in Chemistry, Revisiting Activity of Some Nocodazole Analogues as a Potential Anticancer Drugs Using Molecular Docking and DFT Calculations, https://doi.org/10.3389/fchem.2021.628398
15. [15] M. Garrett, D.S.G. Morris, E. Michael, Pique, William “Lindy” Lindstrom, R. Huey, Stefano and W.E.H. Forli, Scott Halliday, Rik Be-

lew and Arthur J. Olson, User Guide AutoDock Version 4.2, Automated Docking of Flexible Ligands to Flexible Receptors. 49 (2010).

ARAŞTIRMACILAR VE TEKNOLOJİ ÇEVRESEL YIKIMI AVANTAJA DÖNÜŞTÜREBİLİR Mİ? : KARBONDİOKSİT TEKNOLOJİSİ

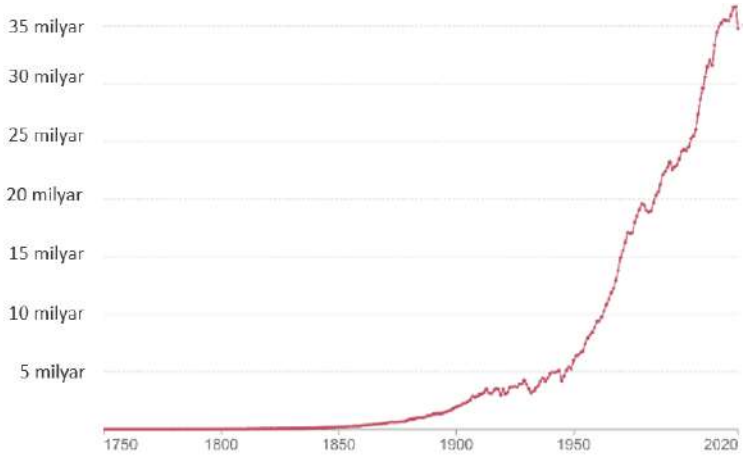
Dr. Hilal Küçük

Gazi Üniversitesi, ORCID: 0000-0002-0777-1102

İnsanlık var olduğundan beri her dönem farklı bir sorunla karşılaşıyor. Kimi zaman gıda kıtlığı kimi zaman savaşlar. Son yüzyılın en büyük kazanımı elektrik ve bu sayede üretilen teknoloji. Bu kazanımlar ise daha büyük sorunu önümüze çıkarıyor: enerji kıtlığı ve klasik yöntemlerle elde edilen enerjinin meydana getirdiği fazla karbondioksit, metan, ozon, su buharı..gibi sera gazlarının salınımı.Şekil 1'de 1850 yılına kadar karbondioksit seviyesi dengeli ve düşük olmasına rağmen, 1850'den sonra dünyadaki karbondioksit seviyesinin önlenemez bir şekilde hızla artışı görülmektedir. Atmosferin dışında yani uzayın derinliklerinde ortalama sıcaklık -270^0dir. Sera gazları adından da anlaşılacağı güneşten gelen enerjiyi atmosferde hapsediyor ve dünyanın yaşanılabilecek düzeyde sıcaklığa sahip olmasını sağlıyor. Sorun ise sera gazlarının belirli bir seviyenin üzerine çıkmasıyla başlıyor. Karbondioksit, metan gibi sera gazlarının istenilen seviyenin üzerine çıkması sonucu atmosfer sıcaklığı artıyor ve orman yangınları, seller, kasırgalar, iklim değişiklikleri gibi sayısız çevresel felaketler meydana geliyor.Endüstrinin başlangıcından beri yalnızca $\sim 1^0$ derecelik artış dünyanın bütün dengesini bozuyor. Tahminlere göre her yıl yaklaşık 100.000 insan sıcaklık değişimlerinden dolayı hayatlarını kaybediyorlar(Zhao et al., 2021). Dünya sağlık örgütü (WHO) bu sayıların 2030-2050 yılları arasında artacağına ve her yıl 250 bin insanın sıcaklık artışının sebep olduğu gıda kıtlığı, sıtma, ishal ve ısı stresinden dolayı ölebileceğini bildiriyor(*Climate change and health*, 2021).Son 50 yılda afet sayıları 5 kat artmış ve günlük yaklaşık 200 milyon dolarlık bir zarara yol açmıştır. BM Dünya Meteoroloji Örgütü'nün raporuna göre 2100'e kadar sıcaklık 3 ila 5 derece arasında artabilir ve artık dev orman yangınları hayatımızın normali olabilir("United in Science: We are Heading in the Wrong Direction," 2022).Bu durum yalnızca insanlığın hayatını tehdit etmiyor aynı zamanda yaşayan diğer canlıların yok olmasına sebep oluyor.İnsanların nüfus artışı, küresel ısınma, insanoğlunun savurgan tüketimi sonucunda son 50 yılda omurgalı hayvanların %68 yok oldu(Almond, Grooten, & Peterson, 2020). Eğer bu durumu engelleyemezsek tüm yaşayan canlılar için dünya yaşanamaz hale gelebilir.

Karbondioksitin büyük bir çoğunluğunu tutan yağmur ormanlarının yok edilmesi, otlakların tarım arazisine döndürülmesi, toprağın kirletilmesi de artan karbondioksit salınımını büyük oranda etkilemektedir. Yanlış tarım ekimi veya ormansızlaştırma toprak erozyonu gibi sorunlara sebep olarak toprakta tutulan karbon atmosfere salınıyor. Yine de bu sebepten dolayı meydana gelen karbon salınımı endüstrinin sebep olduğu karbon salınımı ile kıyaslanamaz durumdadır. Son 12.000 yılda topraklarının yanlış tarım stratejileriyle tarım arazisine dönüştürüldüğünden dolayı oluşan karbon salınımı Amerika'nın son 80 yılda

sebep olduğu karbon salınımına yaklaşık değerde olduğu rapor edilmektedir{Sanderman, 2017 #81;, 2020 #82;Aksay, 2005 #74}. Bu durum durdurulamazsa 140 yıl sonra karbondioksit seviyesinin 2 katına çıkması beklenmektedir.Gelişmiş ülkeler (Amerika, Avrupa ülkeleri, Çin) karbondoksit salınımı ile oluşan kirlenmenin %76'na sebep oluyor (*Addendum to the Emissions Gap Report 2021*, 2021). Birleşmiş milletlerinin açıkladığı stratejiye göre2050 yılına kadar net karbon dioksit emisyonunu 0 yapamazsak yani bir şekilde havaya saldığımız fazla karbondioksiti yakalayıp doğru bir şekilde değerlendiremezsek gelecek bize zor kapılar açacak. Bu bölümde karbondioksidin kullanım alanları ve gelişen teknoloji ile birlikte fazla karbon dioksiti ne şekilde kullanabileceğimizi tartışacağız.



Şekil 1: Yıllara göre tüm dünya da salınan karbon dioksit miktarının artışı

1. Karbondioksitin kullanım alanları:

Karbondioksit çok düşük sıcaklıklarda ($-78{,}5^0$) katı halde bulunur ve sıvı halde bulunabilmesi için belli bir basınç uygulanması gerekir. Aksi taktirde çabucak gaz haline geçer. Zehirli olmasa da havada fazla olması durumunda boğulmaya sebep olmaktadır. Havada az yoğunlukta olduğunda ise yine ciddi sağlık sorunlarına sebep oluyor. Bu yüzden karbon dioksit dengesinin doğru seviyede olması gerekiyor.

Karbondioksit bakterilerin çoğalmasını engellediği için sağlık alanlarında kullanılır. Sıvıda kolayca çözülebildiği ve sıvı içinde toksik bir etki göstermediği düşünüldüğü için gazlı içeceklerde kullanılarak zararlı mikroorganizmanın çoğalmasını önler. Aynı zamanda ürünün raf ömrünü arttırmak ve ürünün tadını korumak için karbondioksit kullanılır. Ne kadar karbondioksit kullanılırsa ürünün o kadar raf ömrü uzamaktadır. Özellikle gıda

sektöründe ürünlerin dondurulmasını sağlar. Bilinen yöntemlerle ürünler dondurulduğunda ürünlerde su kaybı olur ve tazeliğini ve tadını kaybeder ama karbondioksit ile dondurulma sağlandığında su kaybı çok aza düşer ve ürünler klasik yöntemlere göre daha taze kalır. Diğer taraftan yüksek basınç altında sıvılaştırılmış karbondioksit kahve çekirdekleri ile karıştırıldığında kafein moleküllerini kahveden çözülerek ayrıştırır ve kafeinsiz kahve karbondioksit sıvı sayesinde bu şekilde üretilir. Atık suların pH değerinin biyolojik canlıların kullanımı için istenilen seviyeye gelmesi için ucuz olan karbondioksit kullanılır.

Karbondioksit yanıcı olmadığı ve elektriği iletmediği için ve püskürtüldüğünde ısınan havayı soğutabildiğinden dolayı yangın tüplerinde de kullanılır. Deodorant ve spreylerde itici gaz olarak değerlendirilir. Kimya sektöründe temizleyici, emniyet ve ürün kalitesi kontrolü gibi birçok alan için kullanılır.

Seralarda karbondioksit miktarı arttırıldığında (karbondioksit gübreleme) bitkilerin daha hızlı ve daha fazla yetiştiği gözlemlenmiştir(TEZCAN, ATILGAN, & Hasan, 2011). Fotosentezi karbondioksit ile yapan bitkiler havadaki karbondioksit değeri düştüğünde ise fotosentez yapamayacakları için ölürler. Bu da yine tüm canlılar için felaket senaryosudur. Akdeniz Üniversitesinde Gıda Mühendisliğinde geliştirilen ve patenti alınan "Silo İçerisinde Karbondioksit ve Düşük Rutubet Koruması Sağlayan Tahıl ve Diğer Tane Ürünler Depolama Sistemi" sayesinde tahıllara kimyasal işlemler uygulanmayacak ve karbondioksit kullanımı sayesinde tahıllar sağlıklı bir şekilde daha uzun süre korunabileceği belirtilmiştir(Erbaş, 2015). Görüldüğü gibi birçok alanda karbondioksit yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1.1. Karbondioksit yakalama ve karbon yakalama teknolojileri

Fazla karbondioksit salınımını engellemek için ideal sistemlerden birisi karbondioksit yakalamadır.Gelişen teknoloji ve ihtiyaçla birlikte gelecekte fazla karbondioksit salınımın %90'ının yakalanabileceği düşünülüyor. Şimdilik çeşitli sektörlerde karbondioksit kullanımıyıllık 230 milyon ton civarındadır {Temsilciliği, 2020 #85}. Yakın gelecekte yani 2050 yıllına kadar yakalanan karbonun farklı alanlarda kullanılması ile birlikte karbon salınımının %14 kadar azaltılması umuluyor.Ama bu azalma miktarı bile hala yeterli değil. Bilindiği gibi küresel ısınmaya yalnızca karbondioksit salınımı sebep olmuyor, ama karbondioksit yakalama yöntemi olmadan geliştirilecek yöntemler %138 daha pahalıya mal oluyor.Diğerlerine göre daha ucuz ve daha uygulanabilir sistem olduğu için karbon yakalama araştırmacıların ve teknoloji üreticilerin en çok ilgilendiği yöntemlerden biridir. Araştırmacılar karbon yakalama teknolojisi gelişmediği sürece ve yeterli miktar yakalanıp doğru bir strateji ile

kullanılmadığı sürece ülkelerin iklim hedeflerinin hiçbir zaman gerçekleşemeyeceğini bildiriyor.Genel olarak yakalanan karbondioksit 4 farklı kategoride değerlendirilebilir; enerji, kimyasallar, bina malzemeleri ve yeşil gübre kullanımında.

Doğanın kendince geliştirdiği karbon yakalama tekniklerinden biraz daha yer verecek olusak; bitkiler, ormanlar ve toprak endüstri gelişene kadar karbondioksiti tutup doğanın ihtiyacı olduğu ürüne çevirerek, karbondioksit salınımını dengede tutabiliyordu(bknz: Şekil 1, 1850 öncesi).Mesela deniz çayırları en etkili karbon yakalayıcılarından bir tanesi. Max Planck Enstitüsünün 2022 yılında açıkladığı araştırmaya göre okyanuslarda ki deniz çayırları ormanların yakaladığı karbon miktarının 2 katına sahip ve 35 kat daha hızlı karbon yakalayabiliyor{Sogin, 2022 #80}. Yakalanan karbondioksit şekere çevrildiği için yapılan en son ölçüme göre bu bitkilerin bulunduğu toprak yüzeyde eskisine göre 80 kat daha fazla şeker gözlemlenmiştir. Tahminlere göre basit bir kıyas yapılırsa, yaklaşık 32 milyar şişe kolanın içindeki şeker miktarına denk geliyor. Aslında iklim stratejilerinden biri de okyanusun derinlerine fazla karbondioksiti depolamaktır. Yüzeye depolandığında karbondioksit zaman içinde tekrar atmosfere karışacağı için büyük teknolojik borularda oldukça derine gömülmek istenmektedir. Tabii bu da oldukça büyük maliyet demektir.

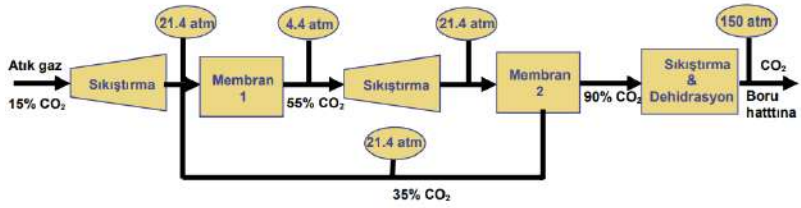
Doğanın sunduğu bir diğer karbon yakalayıcısı topraklarıdır. Daha uzun ömürlü bitkiler ekilerek toprağın karbon tutuculuğu arttırılabilir. Üreticiler doğru bir strateji ile yetiştirmek istedikleri ürünü hasat ettikten sonra yonca, fasulye, bezelye gibi ürün ektiklerinde tüm yıl boyunca daha fazla karbonun toprak tarafından emilmesini sağlanılabilir. Bu sayede toprak daha fazla karbon ile bir çeşit "yeşil gübrelendirme" yapılacaktır. 2020 verilerine göre yakalanan karbon en çok bu alanda kullanılmakta ve yaklaşık 130 milyon ton karbondioksit karbon yakalanarak gübre üretimi yapılmaktadır {Temsilciliği, 2020 #85}. Araştırmacılar karbon çiftçiliği denilen bu tarz yöntemle daha fazla karbonu toprakta hapsetmeyi ve daha dayanıklı, daha fazla ürün yetiştirmeyi ve erozyonu azaltmayı hedefliyor.

Dünyada bunlar olurken NASA Mars'ta karbondioksiti şekere çevirmeye çalışıyor(M. Porter, 2021). Yapılmaya çalışılan zor olsa da amaç gayet basit: bitkiler ve okyanus mikropları karbondioksiti kullanarak şeker üretiyor. Aslında olgunlaşmamış meyveyi dalından koptuktan sonra güneş karşısına koyduğunuzda da güneş ve karbondioksit sayesinde olgunlaşarak daha şekerli hale dönüşmesi de yine benzer bir yöntem sayesinde oluyor. NASA' da benzer yöntem kullanarak hiçbir canlının yaşamadığı ve atmosferinin %95'inin karbondioksit olduğu MARS 'da şeker üretmeyi hedefliyor. Belki 'de bu sayede

astronotlar MARS' da plastik, yakıt, yiyecek üretimini sağlayabilecekler. Kullanılacak olan en pratik ve en uygun maliyetli teknik ile aynı sistemi dünyada da yapabileceğiz.

Kömür, doğalgaz, petrolden enerji üretirken bolca karbondioksit salınmaktadır. Eğer karbonu yakalayıp özellikle eski petrol yataklarının olduğu bölgelere tekrar geri gönderilebilirse, toprakta belirli bir basınçla sıkışan karbondioksit sayesinde yer altında gelişmiş petrol adı verilen yakıtın geri kazanımı sağlanacağı düşünülmektedir. Bu yüzden özellikle petrol şirketleri karbondioksit yakalama için teknoloji geliştirilmesine destek vermektedir. Kömür madenlerine metan oldukça yüksektir eğer karbondioksit kömür madenlerine depolanabilirse kömür metan yerine karbondioksit ile kimyasal bağ yapacak ve metan salınacaktır. Bu sayede salınan metan yakıt olarak kullanılabilecektir.

Birçok ülke de pilot tesislerde, büyük fanlar sayesinde kirli hava tesislere çekilir ve kirletici gazlar havadan emilir.Şekil 2' de gösterilen membran (gaz kaçışını engelleyen malzeme) bölmelerden geçen kirli gaza farklı basınçlar uygulanır ve en son aşamada %90 oranında karbondioksit bulunan gaz sıkıştırılıp katalizörler sayesinde dehidrasyon yöntemiyle su buharı ayrılarak karbondioksit yakalanmış olur.Temiz hava atmosfere salınırken, yakalanan karbondioksit de plastik, polimer ve çeşitli kimyasallar da kullanılır veya az önce bahsedildiği gibi yeraltına veya okyanuslarda depolanabilir.



Şekil 2: Karbondioksitin yakalanma tekniği{Murat ÖZTÜRK , 2010 #29}

Kanada'da bulunan Kanada Karbon Mühendisliği tesisinde (Şekil 3) hava direk emilerek karbondioksit yakalanıyor. Bu ve buna benzer tesisler sayesinde yıl da 1 milyon ton karbondioksit yakalanıyor, yani yaklaşık 40 milyon ağacın yaptığı işe denktir. Japonya CCS tesisi çok daha büyük tesisler kurup günde 600 ton karbondioksit yakalamayı hedefliyor.

Şekil 3: Japonya karbondioksit yakalama tesisi{staff, 2018 #91}.

PhotoSynthetica şirketi doğayı taklit ederek, mikroalglersayesinde geliştirilmiş bir perdeüretti(Şekil 4){Cousins, 2019 #86}. Mikroalgler ile doldurulmuş bu perde güneş enerjisini kullanarak günde yaklaşık 1 kilogramlık karbondioksiti havadan yakalanarak oksijene çevirmeyi sağlamaktadır. Basit bir kıyaslama yaparsak yaklaşık 20 büyük ağacın sağladığı karbondioksit-oksijen dönüşümüne denk gelmektedir.

Yakın gelecekte bu tür perdeleri binalarımızın dış cephelerinde görebiliriz. Yine algler kullanılarakMünih teknoloji üniversitesi yeni nesil karbon fiberler üretti{Arnold, 2018 #90}. Havadaki karbondioksiti kullanarak klasik fiberlerden daha kaliteli, daha sağlam, hafif ve daha uygun fiyatta karbon fiber üretebiliyorlar. Son yıllarda karbondan oluşan grafen teknolojisi hafif ve benzersiz elektriksel özelliğinden dolayı endüstrinde büyük bir önem kazanmıştır. Ama halen üretimi pahalı bir malzemedir. Almanya'nın Karlsruhe Teknoloji Enstitüsünde çalışan Professor Mario Ruben ve çalışma grubu karbondioksiti bakır ve paladyumdan oluşan katalizör kullanarak grafen üretmeye çalışıyor{Molina-Jirón, 2019 #95}. %82 oranında bakır katkı, grafene dönüşüm için en etkili yollardan biri olduğu gözlemlenmiştir. Daha etkili ve daha ucuz yol bulmak için ekip çalışmalarını sürdürmektedir.

Şekil 4: Mikroalgler ile geliştirilmiş perde{Cousins, 2019 #86}

MIT ve Colorado üniversitesindeki araştırmacılar üzerinde çalıştıkları yeni bir yöntem sayesinde karbondioksit kullanarak bio-tuğla ve biyo-kiremit üretmeyi başardı. Amaç havadan yakalanan fazla karbondioksiti, bir dizi reaksiyon sayesinde fotosentez yapabilen bakteriler ve güneş ışınları sayesinde yeni materyaller üretmek(Ellis, Badel, Chiang, Park, & Chiang, 2020). Bu tür biyo-inşaat malzemeleri her ne kadar standart tuğla ve çimento malzemelerine kırılma oranı daha az olsada uzun vadede dayanıklılığı standart malzemelere göre hala düşük. Bu yüzden araştırmacılar yeni yöntemlerle biyo-malzemelerin dayanıklılığını arttırmak için büyük çaba sarf etmektedir. Terra CO_2 Technologies Ltd şirketi başka bir yöntemle karbondioksit kullanarak maden atıklarını çimentoya ve çelik cürufu çimentosuz betona dönüştürüyor. Özellikle inşaat sektöründe kullanılan karbon bazlı materyaller, karbonun kalıcı olarak tutulmasını sağlıyor ve binalar yok olmadıkça doğaya karbon salınımı meydana gelmiyor.

1.2. Yakalanan karbondioksitin enerji olarak kullanımı

Bilim insanlarının, petrol şirketlerinin ve hükümetlerin en çok merak ettiği soru: eğer önüne geçilemezse kâbusumuz olacak karbondioksit salınımı acaba karbondioksiti yakalayarak enerji kullanımına dönüştürebilir miyiz? Böylelikle hem enerji krizine hem de sera gazlarının artışına çözüm bulabiliriz.

En yaygın bilinen karbondioksiti oksijene çevirme prosedürünü MIT üniversitesinde bir zar yardımıyla gerçekleştirmeye çalışmaktadır{Wu, 2019 #87}. Zar kalsiyum, demir oksit ve lantandan oluşmakta ve parçalanan karbondioksitten meydana gelen oksijeni bir tarafta karbonmonoksiti bir tarafta tutmayı başarmaktadır. Meydana gelen karbonmonoksit yakıt olarak kullanılabilir veya hidrojen/su ile birleşerek hidrokarbon yakıt, metanolden elde edilen yakıt olarak kullanılabilir.Tek sorun bu işlem yaklaşık 990° sıcaklıkta gerçekleştirilmekte ve karbonmonoksiti bir tarafta tutabilmek için vakum sistemi oluşturulması gerekmektedir. Bu da çok fazla enerji harcamaya sebep

olmaktadır. Bu işlemi daha az enerji ile gerçekleştirebilmek için bir çok katalizör yoğun araştırmalar ile test edilmektedir.

Nature dergisinde yayınlanan araştırmada karbondioksit ve hidrojenFe-Mn-Kdan oluşan katalizör yardımıyla%38,2'lik verimle jet yakıtına dönüştürülebileceği açıklandı{Wu, 2019 #87}. Bir diğer dikkat çekici araştırma da Tennessee üniversitesinin geliştirdiği proje ile hidrojen karbondioksit kullanılarak enerjiye dönüştürülmeye çalışılıyor{STACH, #89}. Burada ilginç olan yöntem ise yosunun ve bakterilerin fotosentez yapmasını sağlayarak hidrojen üretmek ve havadaki fazla karbondioksit hidrojen ile reaksiyona girdirilip binalarda enerji olarak kullanılması amaçlanıyor.

Bununla birlikte diğer karbondioksit dönüşümleri sayesinde yakıt üretilebilir. Yakıt üretebilmek için bilinen en ünlü reaksiyonlar,

1. CO2'in metana (CH_4) döndürülmesi
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_20$$
2. CO2'inmetanole (CH_3OH) dönüştürülmesi
$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_20$$
3. CO2'in formik asite ($HCOOH$) dönüştürülmesi
$$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$$

İzlanda'da bulunan Uluslararası Karbon dönüşümmerkezi karbondioksiti kullanarak benzin ve metanol karışımı yakıt üretiyor{King, 2018 #93}. Yılda yaklaşık 4000 tonmetanol üretilip dünyaya pazarlanıyor. Yıllık tüketilen yakıt için bu oran hala çok düşük. Eğer yeterli miktar da metanol üretilirse, fosil yakıtlarından salınan karbon oranın %90 oranında azaltılacağı düşünülmektedir. Ayrıca üretilen metanol yenilenebilir, uzun süre depolanabilir ve taşınabilir bir enerjidir çeşidi olacaktır.

Stanford Üniversitesi'nde Matteo Cargnellove ekibi karbondioksiti hidrokarbon (metan: CH_4, bütan : $CH_3CH_2CH_2CH_3$, propan: C_3H_8 ….) yakıtlara dönüştürecek bir katalizör geliştirdi{Sanderman, 2017 #81}. Katalizör ince bir plastik tabakasıyla kaplanmış, platin grubuna ait doğada az bulunan bir geçiş metali olan rutenyum elementinden meydana geliyor. Bilinen diğer katalizörlerden 1000 kat daha etkili ve kullanılan bu geçiş metali yüksek kaliteli paladyum ve platinden daha ucuzdur.

SONUÇ:

Karbondioksit yakalama ve dönüştürülerek enerji, gübre, bina malzemeleri gibi yerlerde kullanılması yıllardır uygulanan bir yöntemdir. Bu teknolojinin en büyük handikabı 1 ton karbondioksiti yakalayıp ortadan kaldırabilmek 200 dolar civarındadır. Karbondioksit termodinamik açıdan dengeli olduğu için, yakalanan karbondioksidin reaksiyona sokulup kullanılabilir ürünler elde edilmesi veya yakıta dönüştürülmesi için yüksek miktarda enerji gerekir. Bu da yüksek maliyet demektir. Gelecekte bu maliyetin 100 dolara kadar düşürüleceği düşünülmektedir.Şu anki teknoloji hala istenen düzeyde değildir. Bunun içinde hükümetlerin karbondioksit salınımına sebep olan fabrikalardan ve araba üreticilerinden yüksek vergiler talep etmesi ve alınan vergileri karbon yakalama teknolojisi ile yeniden üretime katması gerekiyor. Bu sayede yüksek vergiden kurtulmak isteyen endüstri, karbon salınımını azaltmak zorunda kalacaktır. Norveç 30 yıldır uyguladığı vergiler sayesinde karbon salınımını büyük oranda azaltmıştır. Hükümetlerin doğru stratejisi ve karbondioksit yakalama ve ürün elde etme projelerinin desteklenmesi sonucunda insanlık mutlaka bu sorunu avantaja çevirebilecektir.

REFERANSLAR:

1. *Addendum to the Emissions Gap Report 2021*. (2021). Retrieved from https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/37350/AddEGR21.pdf
2. Aksay, C. S., Ketenoğlu, O., & Latif, K. (2005). Küresel Isınma ve İklim Değişikliği. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi, 1*(25), 29-42.
3. Almond, R. E., Grooten, M., & Peterson, T. (2020). *Living Planet Report 2020-Bending the curve of biodiversity loss*: World Wildlife Fund.
4. *Climate change and health*. (2021). Retrieved from https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/climate-change-and-health
5. Ellis, L. D., Badel, A. F., Chiang, M. L., Park, R. J.-Y., & Chiang, Y.-M. (2020). Toward electrochemical synthesis of cement—An electrolyzer-based process for decarbonating CaCO₃ while producing useful gas streams. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 117*(23), 12584-12591. doi:doi:10.1073/pnas.1821673116
6. Erbaş, M. (2015). Türkiye Patent No.: T. P. v. M. Kurumu.
7. M. Porter, T. B. (2021). NASA Awards $750,000 in Competition to Convert Carbon Dioxide into Sugar. Retrieved from https://www.nasa.gov/directorates/spacetech/centennial_challenges/75K-awarded-in-competition-to-convert-carbon-dioxide-into-sugar.html
8. Sanderman, J., Hengl, T., & Fiske, G. J. (2017). Soil carbon debt of 12,000 years of human land use. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 114*(36), 9575-9580.
9. Sogin, E. M., Michellod, D., Gruber-Vodicka, H. R., Bourceau, P., Geier, B., Meier, D. V., . . . D'Angelo, G. (2022). Sugars dominate the seagrass rhizosphere. *Nature Ecology & Evolution*, 1-12.
10. TEZCAN, A., ATILGAN, A., & Hasan, Ö. (2011). Seralarda karbondioksit düzeyi, karbondioksit gübrelemesi ve olası etkileri. *Ziraat Fakültesi Dergisi, 6*(1), 44-51.
11. *U.S. energy-related carbon dioxide fell by 2.8% in 2019, slightly below 2017 levels*. (2020). Retrieved from https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=43615
12. United in Science: We are Heading in the Wrong Direction. (2022). [Press release]. Retrieved from https://unfccc.int/news/united-in-science-we-are-heading-in-the-wrong-direction
13. Zhao, Q., Guo, Y., Ye, T., Gasparrini, A., Tong, S., Overcenco, A., . . . Vicedo-Cabrera, A. M. (2021). Global, regional, and national burden of mortality associated with non-optimal ambient temperatures from 2000 to 2019: a three-stage modelling study. *The Lancet Planetary Health, 5*(7), e415-e425.

MODEL ORGANİZMALAR VE KULLANIM ALANLARI

Dr. Öğr. Üyesi Melike KARAMAN

Atatürk Üniversitesi, https://orcid.org/0000-0002-0973-2561

Giriş

Model organizma, araştırmacılar tarafından belirli biyolojik süreçleri incelemek için kullanılan ve insan olamayan türlerdir. Model organizma kullanımıyla elde edilen sonuçlar, kullanılan modelden daha karmaşık olan diğer organizmalara ve özellikle insanlara uygulanabilir. Tek bir örneğin incelenmesi, aynı türün diğer tüm üyeleri hakkında bilgi verirken diğer birçok türün biyolojik olarak anlaşılmasına da imkan sağlar. Bir model organizma filogenetik olarak ilişkili ve önemli morfolojik, yapısal, gelişimsel ve tür benzerlikler sergileyen diğer türleri temsil edebilir (Ankeny & Leonelli, 2020).Model organizmaların tercih edilmesini sağlayan genel özellikler şunlardır:

- Boyut ve fiziksel sağlamlık
- Bakım kolaylığı
- Kısa hayat döngüsü
- Fazla sayıda yavru verme
- İnsanlarla yüksek homoloji
- Varyasyonlara sahip olma

Hızlı bir yaşam döngüsü; kısa zamanda büyük popülasyonların oluşmasına izin verir ve spontan genetik mutasyon olasılığını artırır. Nispeten basit üreme döngüleri ve genomları, laboratuvar koşullarına uygun boyutları ve fiziksel sağlamlığı sayesinde büyük, standartlaştırılmış popülasyonlar yetiştirilebilir ve korunabilir. Kalıtım, gelişim, fizyoloji ve altta yatan hücresel ve moleküler süreçler hakkındaki bilgilerin çoğu, model organizmaların çalışmalarından elde edilir (Dietrich, Ankeny, & Chen, 2014).

Bakteri (*Escherichia coli*), maya (*Saccharomyces cerevisiae*), nematod (*Caenorhabditiselegans*), meyve sineği (*Drosophilamelanogaster*), kurabağa (*Xenopustropicalis*), zebra balığı (*Daniorerio*), fare (*Musmusculus*), mısır (*Zeamays*) ve tere (*Arabidopsisthaliana*) dahil olmak üzere birçok model organizmanın kökenleri açıklanmıştır. Bu model organizmalar, önemleri ve kolay kullanımları nedeniyle genom çapında çalışmalar için tercih edilen sistemler haline gelmiştir. Genomlarının çoğu, tam olarak dizilenen ilk genomlar arasındadır. Büyük ölçekli transkriptomik ve proteomik çalışmalar için birçok fırsat oluşturmaktadır (Müller & Grossniklaus, 2010).

Model Organizma Tarihi

18. ve 19. yüzyıllarda biyologlar, biyolojik olaylara gözlemsel olarak yaklaşmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısında, bitki ve hayvanlar ile deney yapma isteği artmış ve spontan nesil, ilkel metabolizma, embriyogenez mekanizmaları, hayvan ve bitki fizyolojisi, koşullu davranış ve fotosentez konusunda modern

araştırmalara geçilmiştir. Çeşitliliğe duyulan merak, evrimsel mekanizmaların giderek daha fazla araştırılmasına ve biyologları çok çeşitli organizmalarla ilgili çalışmalara yönlendirmiştir. Çalışmalar, hücre teorisi ve eşeyli üremenin ortak özellikleri gibi genellemeleri desteklemiş ve biyolojinin organizma odaklı bir bilim olmasına katkıda bulunmuştur. Mendel'in bezelyelerdeki kalıtım üzerine yaptığı çalışmaların yeniden keşfi ve klasik genetik çalışmaları, 20. yüzyılda yaşam kavramını yeniden şekillendirmeye başlamıştır. Çeşitli organizmalar üzerinde yapılan genetik araştırmalar, kalıtım yasasını doğrulamıştır. Genetik araştırmalarda belirli stoklar, tür içi çaprazlamalar ve kontrol edilen ortamlar gerektiği için mısır, fare ve meyve sineği gibi deneysel rolü daha belirgin olan organizmalar üzerine yoğunlaşılmıştır (Davis, 2004).

Günümüzde model organizmalar genellikle genetik ve gelişimsel süreçler dahil olmak üzere belirli biyolojik olayları ayrıntılı bir şekilde incelemek için deney araçları olarak geliştirilmiştir. Bu organizmalarda yapılan keşifler, insanlar dahil diğer organizmalar tarafından paylaşılan temel mekanizmaları anlamak için yararlı olmuştur. Ayrıca mutagenez teknikleri ile oluşturulmuş mutant fenotipler incelenerek birçok gen fonksiyonu aydınlatılmıştır. Genetik mühendisliği alanındaki gelişmeler ile birlikte birçok canlı üzerinde de çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Davis, 2004; Dietrich et al., 2014).

Prokaryotik model organizmalar

Model prokaryotlar, hastalık etkeni olarak rolleri veya belirli biyolojik olayları araştırma amacıyla moleküler biyoloji ve biyoteknoloji için araçlar olarak incelenen bakterilerdir. Basit yapıları nedeniyle biyokimya ve genetiğin temel yönlerini anlamak için tercih edilmiştir. Bakteriler genetik olarak kolayca manipüle edilebilir. Bakterilerin antibiyotiğe dirençli varyantlarının seçimi kolay ve hızlıdır. Ekstra kromozomal yapı olan plazmitleri sayesinde genetik manipülasyonları kolaydır.

En yaygın prokaryotik model organizma olan *E. coli* transformasyon gibi genetik tekniklerin geliştirildiği ilk organizmalardan biridir. İnsan sindirim sisteminin normal florasında bulunur. Çeşitli çevresel koşullarda hayatta kalması, laboratuvar ortamında yetiştirmeye uygunluğu, genomunun tamamen dizilenmiş olması ve transformasyon sürecinin kolaylığı nedeniyle moleküler genetiğin temel mekanizmalarının araştırılmasında model organizma olarak tercih edilmiştir. *E. coli*rekombinant DNA teknolojisinde konakçı organizma olarak kullanılır (Blount, 2015). *E. coli* bazlı biyosensörler, çevresel özelliklerin saptanması veya hücresel süreçlerin ölçülmesi için yarar sağlamaktadır. Bu amaçla genomu manipüle edilerek *E. coli*'nin reporter suşları oluşturulmakta ve konakçı hücreye aktarılarak oluşan sinyal ölçülmektedir. Öte yandan sentetik

yaklaşımlara dayalı biyoteknolojik uygulamalar için yeni bileşikler sentezleyebilen suşlar geliştirilmiştir. Aromatik bileşik sentezinde, çeşitli metabolitlerin, biyolojik ve endüstriyel moleküllerin üretiminde, biyoyakıt ve antibiyotik eldesinde de *E. coli* önemli katkı sağlamıştır(Idalia & Bernardo, 2017). Model organizma olarak kullanılan diğer bakteri örnekleri Tablo 1'de verilmiştir (Bustos-Diaz, 2020; Karki, 2018a).

Tablo 1. Model organizma olarak kullanılan bakteri örnekleri

Bakteri	Kullanımı
Azotobacter vinelandii	Nitrojen fiksasyonu
Bacillus subtilis	Bakteri genetiği, endospor oluşumu ve farklılaşması
Bacteroides thetaiotaomicron	Bağırsak mikrobiyotasının fonksiyonel yönlerini inceleme
Caulobacter crescentus	Hücresel farklılaşma
Cyanobacteria	Fotosentez araştırmaları
Mycobacterium tuberculosis	Epidemiyolojik çalışmalar
Pseudomonas fluorescens	Bakteri genetiği
Streptomyces coelicolor	Antibiyotik üretimi

Model organizma olarak mayalar

En basit ökaryatik organizma olan mayalar, insanlar da dahil olmak üzere evrimsel olarak uzak türlerde hücresel süreçleri incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Maya hücresi, insan biyolojisi için önemli olan birçok genin homoloğunu barındırır. Homolog rekombinasyon için son derecede verimli sistemlere sahiptir. Hücre döngüsü, yaşlanma karmaşıklığı, programlanmış hücre ölümü, mitokondriyal biyogenezin genetik analizi, insan hastalıkları, organizmalardaki sinyal iletim yolu, protein katlanması ve Lac operon, trp operon gibi ökaryotik gen ekspresyonunun ve regülasyonunun temel ilkeleri gibi moleküler ve hücre biyolojisinin temel yönlerinin incelenmesinde mayalardan yararlanılmıştır. Ayrıca genetik ve sistemik biyolojide farklı yeni teknolojiler geliştirilmek için de kullanılmıştır. Mayalar, tedavi amaçlı kullanılan heterolog proteinlerin üretiminde tercih edilir (Botstein, Chervitz, & Cherry, 1997; Mohammadi, Saberidokht, Subramaniam, & Grama, 2015; Tullio, 2022)

Saccharomyces cerevisiae 1996'da genomu tam olarak dizilen ilk ökaryotik organizmadır. Hücresel süreçleri ve metabolizmasının aydınlatılması sonucu biyoteknolojik ve endüstriyel alanlarda kullanımı yaygınlaşmış ve en çok tercih edilen maya türü olmuştur. *S. cerevisiae*, Parkinson hastalığı ile ilişkili α-sinüklein toksisitesini düzenleyen faktörleri ve mekanizmaları karakterize etmek için kullanılmıştır (Petroi et al., 2012). Mayayı model organizma olarak kullanan keşifler, ökaryotik hücrelerde hücre döngüsü ve bölünmesine ait

kontrol mekanizmalarının açıklanmasına önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Özellikle *S. cerevisiae* ve *Schizosaccharomyces pombe*, genetik ve hücre biyolojisinde yaygın olarak kullanılmıştır. *S. pombe* mayasında cdc2 geni keşfedilmiş ve hücre bölünmesinin kontrolünde rol oynadığı bulunmuştur(Tullio, 2022).

Mayalarda heterolog proteinlerin üretimi, enzimlerin ve biyofarmasötiklerin endüstriyel üretiminde çok önemli bir adımdır. Rekombinant proteinlerin ekspresyonu için sıkı bir şekilde düzenlenmiş ve oldukça verimli promotörlere sahip olmaları, fermentörlerde kuru hücre ağırlıklarının litrede 150 grama kadar çıkabilmesi, besiyerine nispeten düşük seviyelerde endojen protein salgılamaları, daha az alerjik ve farmasötik olarak daha uygun olmaları gibi avantajlardan dolayı *Pichia pastoris* ve *Hansenula polymorpha* gibi metilotropik mayalar, ideal ekspresyon sistemleri olarak seçilmiştir (Bredell, Smith, Prins, Görgens, & van Zyl, 2016). *S. cerevisiae* hücresinde modern biyoloji teknikleri kullanılarak diyabet tedavisi için insülin üretilmiştir. *P. pastoris*, gıda ve yem endüstrileriyle ilgili olan ksilanaz ve fitaz gibi enzimlerin yanı sıra tıbbi ve biyoteknolojik protein üretiminde kullanılmıştır (Tullio, 2022). *H. polymorpha* ve *P. pastoris* gibi geleneksel olmayan mayalar, insan aşılarının geliştirilmesinde kullanılmıştır. Öte yandan birden fazla maya türü birlikte kullanılarak daha verimli ve ideal aşı sistemleri açısından değerlendirilmektedir (Bredell, Smith, Görgens, & van Zyl, 2018).

Yaşlanma konusunda yapılan araştırmalarda da mayalar, model organizma olarak kullanılmıştır. Çünkü maya replikatif yaşlanması, kök hücreler gibi daha yüksek ökaryotların asimetrik olarak bölünen hücrelerindeki yaşlanma fenomenine benzetilirken maya kronolojik yaşlanması, nöronlar gibi bölünmeyen hücrelerin yaşlanmasına benzetilmektedir. Ayrıca çoğaltılamayan belirli mutant suşlarda görülen yaşlanma, telomeraz eksikliği olan memeli hücrelerindeki yaşlanma sürecine benzetilmektedir (Karki, 2018b).

İnsan hastalıklarına neden olan genler ile maya genleri arasında yüksek eşleşmeler vardır(Botstein et al., 1997).İnsan hastalıklarıyla ilişkili genlerin mayada yakın ortologları olmadığı durumda ise insan hastalık genleri mayada heterolog olarak eksprese edilir. Bu amaçla oluşturulan mayalar "insanlaştırılmış maya" olarak anılır. Bu mayalar, protein etkileşimleri, bağlantıları ve fonksiyonlarını açıklamak, çeşitli hastalık süreçlerindeki moleküler mekanizmaları aydınlatmak için model olarak çalışılmaktadır. İnsanlaştırılmış maya modelleri kullanılarak genellikle kanser, hücre ölümü, nörodejeneratif ve mitokondriyal kusurlar ile ilgili konular araştırılmıştır. Ayrıca insan genetik varyasyonlarını incelemek için de kullanılmıştır (Mohammadi et al., 2015).

Meyve sineğinin model organizma olarak kullanımı

Meyve sineği (*Drosophila melanogaster*), uzun süredir klasik ve modern genetikte yaygın olarak kullanılan deneysel organizmalardan biridir. İlk olarak Castle tarafından deneysel olarak incelenmiş ve 1909'dan itibaren Morgan tarafından genetik deneyler için kullanılmıştır. *Drosophila*'nın incelenmesiyle genler, kromozomlar ve kalıtım gibi konularda bilgiler edinilmiş ve klasik genetiğin temel ilkesi oluşturulmuştur. 1970'den sonra, *Drosophila*'da gen klonlama, hibridizasyon, P-elementine dayalı transformasyon ve klonal analizler gibi çeşitli moleküler, gelişimsel ve biyolojik teknikler uygulanmaya başlanmıştır. Embriyogenez ve segmentasyon da dahil olmak üzere *Drosophila* gelişiminin tüm yönlerinde yer alan çok sayıda genin tanımlanması ve yapılarının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. 2000 yılında genom projesinin tamamlanmasıyla birlikte insan genom dizisi ile yüksek homolojiler gösterdiği bulunmuş ve insan hastalıklarını incelemek için model olabileceği doğrulanmıştır. İnsan hastalıklarıyla ilgili genlerin yaklaşık %75'inin *Drosophila*'da fonksiyonel ortologlara sahip olduğu tahmin edilmektedir (Jennings, 2011; Yamaguchi & Yoshida, 2018).

Kısa yaşam döngüsüne sahip olan *Drosophila,* oda sıcaklığında yaklaşık 10 günde çok sayıda genetik olarak birbirine benzer yavru oluşturur. Yabanıl ergin sinekler, karınlarının arkasında siyah çizgilere, canlı kırmızı gözlere ve kahverengi vücuda sahiptir. *Drosophila*'da farklılaşmadan sonra bazı hücreler endoreplikasyona uğrar ve burada politen kromozomları gözlenir. Politen kromozomları, standart bir ışık mikroskobu kullanılarak kolayca gözlemlenebilecek büyüklüktedir (Yamaguchi & Yoshida, 2018). Transgenik model oluşturmak için meyve sinekleri nispeten basit kaynaklardır. Meyve sineğinin transgenik ve mutant modelleri, Drosophila Stok Merkezlerinden temin edilebilir. Araştırmalarda meyve sineğinin kullanılmasına neden olan başlıca özellikler şunlardır:

- Boyutları küçüktür, laboratuvarda bakımı kolay ve ucuzdur.
- Kısa, basit üreme döngüsü vardır ve çok sayıda yavru üretir.
- Dışsal bir gelişim sergilediği için gözlenmesi kolaydır.
- Vahşi doğadaki ergin sinekler, karınlarının arkasında siyah çizgilere, canlı kırmızı gözlere ve kahverengi vücuda sahiptir.
- Birçok gözlenebilir mutasyonları vardır.

Gelişim biyolojisi, moleküler biyoloji, kanser araştırmaları, rejeneratif tıp, ilaç keşfi, biyomühendislik, beslenme araştırmaları, hastalık modeli, fonksiyonel genomik, davranış çalışmaları ve nörodejeneratif hastalıklar gibi birçok alanda meyve sineği modeli kullanılmıştır (Yamaguchi & Yoshida, 2018; Younes, Al-Sulaiti, Nasser, Najjar, & Kamareddine, 2020).

***Caenorhabditis elegans*'ın model organizma olarak kullanımı**

Yuvarlak solucan olan *Caenorhabditis elegans,* serbest yaşayan bir nematoddur. 1998'de genom dizilimi tamamlanan ilk çok hücreli organizmadır. Erkek ve Hermafrodit olmak üzere iki cinsiyet gösterir. Hermafroditler kendi kendini dölleyebilir ve yüzlerce yavru oluşturabilir. Patojen olmayan standart bir *E. coli* suşuyla beslenir ve laboratuvarda bir petri kabında kolayca yetiştirilebilir. "Dauer" denilen durumda aylarca kalabilir. Ayrıca depolama için -80°C'de dondurulabilir Şeffaf dış kütikül sayesinde, hayvanın iç yapıları basit bir ışık mikroskobu kullanılarak incelenebilir (Meneely, Dahlberg, & Rose, 2019).Nispeten basit bir ökaryotik organizma olan *C. Elegans,* hayvan biyolojisinin temel yönlerini anlamak için kullanılmaktadır. Ayrıca çevresel stresin etkilerini ve buna bağlı olarak ömür uzunluğu, gelişme gibi farklı stres faktörlerinden etkilenen özellikleri araştırmak için iyi bir modeldir. *C. elegans*'ın gelişim sürecini etkileyen mutantları sayesinde canlılardaki sinyal iletim yolları aydınlatılmıştır (Braeckman & Vanfleteren, 2007).

C. elegans, Parkinson hastalığından mitokondriyal hastalıklara kadar değişen insan hastalıklarını ve bağışıklık sistemini incelemek için kullanılmıştır. *C. elegans*'ta sadece doğuştan gelen bağışıklık tepkisi görülür. Dolayısıyla patojenlere karşı doğuştan gelen bağışıklık tepkisi araştırılmıştır. *C. elegans* bağışıklığının *S.* Typhimurium'a karşı tepkisi iyi çalışılmıştır (Apfeld & Alper, 2018; Kaletta & Hengartner, 2006; Yokoyama, 2020).

Sucul model organizmalar

Deniz ve tatlı su ortamlarındaki balıklar ve omurgasızlar, temel biyolojik süreçlerin incelenmesi için değerli modeller olmuştur. Fagositozla ilgili en eski çalışmalar, deniz kestaneleri ile yapılmıştır. Kanser araştırmaları ve nörodejeneratif bozukluklar için de iyi bir model olmuştur. Genel olarak deniz kestaneleri, gelişimsel biyoloji ve hücre döngüsü düzenlemesindeki kalıpları incelemek için kullanılmıştır (Adonin, Drozdov, & Barlev, 2021). Süngerler, evrimsel gelişim biyolojisi ve karşılaştırmalı genomik araştırmaların yürütüldüğü başka bir sucul modeldir. Ayrıca süngerler tipik olarak büyük ve çeşitli mikrop topluluklarına ev sahipliği yaptığından dolayı biyoteknolojik uygulamalar için önemlidir (Adamska, 2016). Kalamar, aksonlarda sinyal yayılım ilkeleri hakkında bilgi edinmek içim kullanılmıştır (Terada, Kinjo, & Hirokawa, 2000). Birçok balığı patolojik ve toksikolojik araştırmalar için değerli kılan bazı genel özellikler arasında dışarıda döllenmiş şeffaf olan yumurtaları ve yüksek doğurganlık ile nispeten kısa üreme süreleri yer alır. Suda yaşayan hayvanların su kaynaklı bileşiklere maruz kalma kolaylığı, solungaçlarının ve cildinin nispeten geniş epitel yüzey alanı gibi özellikleri nedeniyle toksikolojik çalışmalarda tercih edilirler. Birçok tür, belirli hastalık

süreçlerinin hayvan modelleri olarak benzersiz özelliklere de sahiptir. Zebra balığı kullanan yüksek verimli mutagenez taramaları, bu türde çok çeşitli hastalık modelleri sağlamıştır. Ayrıca transgenik balıklar, in vivo mutagenez çalışması ve çevresel mutajenlerin değerlendirilmesi için de kullanılmıştır (Kutluyer & Aksakal, 2013).

Zebra balığı dışsal gelişim gösterdiği için gelişim biyolojisinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Özellikle şeffaf olan embriyoları sinir sistemi gelişiminin incelenmesindekolaylık sağlamaktadır. Embriyo ve larvasının kan akışı ışık mikroskobunda takip edilebilir. Zebra balığı, insanlara benzer bir genetik yapıya sahip olduğu için insan hastalıklarıyla ilişkili birçok genin zebra balığında karşılığı vardır. Bir omurgalı olarak zebra balığı, insanlarla aynı ana organ ve dokulara sahiptir. Zebra balığı, kalp kasını onarmak için eşsiz bir yeteneğe sahiptir. Dolayısıyla kalp yetmezliği olan veya kalp krizi geçiren insanlarda kalbi onarmanın yollarını geliştirmek için model olarak çalışılmaktadır. Zebra balığı, kas distrofisinin arkasındaki bir dizi biyolojik süreci aydınlatmak için kullanılmıştır. Ayrıca kanser gibi hastalıkları ve gelişim mekanizmalarını anlamak için önemli bir modeldir. Balığın sahip olduğu tüm özellikler, bu balığı gelişimsel, toksikolojik ve transgenik çalışmalar için çekici bir model yapmıştır (Rahman Khan & Sulaiman Alhewairini, 2019).

Omurgalı hayvan modelleri

Memeli model organizmalar, özellikle de kemirgenler, insan sağlığı ile ilgili bilimsel keşifler ve ilerlemeler için gereklidir. Araştırmada kemirgenlerin yanı sıra başka memeli modelleri de kullanılabilir. Ancak köpek, kedi, domuz, tavşan ve hamster gibi diğer türler çok kısıtlı bir kullanıma sahiptir. Sadece belirli insan organ sistemlerine benzerlikleri nedeniyle gerekli oldukları durumlarda tercih edilir (Bryant et al., 2018; Tomarev, 2010a). Araştırma modeli olarak kullanılan hayvanlardan ratlar, fareler, kobaylar ve tavşanlar, yerel hayvan etik kurulu onayı gerektiren küçük hayvan kategorisindeyken; köpekler, kediler ve primatlar, yerel etik kurula ek olarak merkezi hayvan etik kurulu onayı gerektiren büyük hayvan kategorisindedir.

İnsan ve fare arasında %85'lik bir genetik benzerliğin olması, fareleri genetik ile ilişkili çalışmalarda tercih edilen ideal bir model organizma yapmıştır. Çok çeşitli biyomedikal alanlardan bilim adamları, insanlara yakın genetik ve fizyolojik benzerliklerinin yanı sıra, genomunun manipüle edilip analiz edilebilmesindeki kolaylık nedeniyle fareye yönelmiştir. Farelerde insanlar gibi diyabet, glokom, kanser, osteoporoz, ateroskleroz ve hipertansiyon modeli gözlenebilir. Ek olarak, kistik fibroz ve Alzheimer gibi insanları etkileyen ancak normalde fareleri etkilemeyen bazı hastalıklar, fare genomu ve ortamı manipüle edilerek tetiklenebilir. Genetik araştırmalar için şu anda

mevcut olan fare modelleri, binlerce benzersiz doğal soy ve genetik olarak tasarlanmış mutantları içerir. Kusurlu insan dokularını geliştirmek için konakçı olarak immünyetmezliği bulunan fareler kullanılabilir. Öte yandan, genetik mühendisliği teknikleri kullanılarak birçok hastalık için fare modelleri özel olarak üretilmiş ve hastalık sürecindeki moleküler mekanizmalar incelenmiştir. Farelerin üreme hücrelerine hedef genler aktarılarak trangenik fare modelleri oluşturulmuştur. Farelerde var olan genler, homolog rekombinasyon ile ilişkili yaklaşımlar kullanılarak "nakavt" edilmiştir. Down sendromu, Kistik fibrozis, kanser, Glokom, diyabet, epilepsi, ateroskloroz ve kas distrofisi gibi birçok hastalık modeli oluşturulmuştur (Canales & Walz, 2019; Perlman, 2016).

Ratlar, en eski memeli bilimsel modellerinden biridir. 1900'lerin başlarında, bilimsel araştırma için ilk evcilleştirildiklerinde insan hastalıkları için çalışılmıştır. İlk olarak biyomedikal araştırmalarda kullanılmıştır. Evrimsel olarak insanlara farelerden daha yakındır. Rat fizyolojisi insanlara daha benzer olduğundan dolayı kardiyovasküler hastalıklar, diyabet, hipertansiyon ve bilişsel modelleme için iyi bir model sağlamıştır. Ayrıca, farelere göre daha büyük boyut ve orantılı anatomi, ilaç endüstrisinde standartlaştırılmış bir toksikoloji modeli olmasını sağlamıştır. Ancak kararlı transgenik modellerin oluşturulması daha zordur (Modlinska & Pisula, 2020)

Kobaylar (Gine Domuzu), tüberküloz ve difteri gibi bulaşıcı hastalıkların araştırılmasında kullanılan ilk modeldir. Birçok bulaşıcı bakteriyel hastalık için model olarak kullanılmıştır. Biyomedikal araştırmalarda, özellikle insan bağışıklık sistemi çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. Kobay immünolojik genlerinin insana yüksek benzerliği nedeniyle toksikoloji ve aşı testlerinde model olarak tercih edilmiştir (Padilla-Carlin, McMurray, & Hickey, 2008).

Tavşanlar, özellikle antikor üretimi için bir biyoreaktör olarak, biyomedikal araştırmalar için en çok kullanılan deney hayvanlarından biridir. Bununla birlikte, tavşanın birçok benzersiz özelliği onu insan hastalıklarının çeşitli yönlerini incelemek için kullanılabilir bir tür haline getirmiştir. Lipid metabolizması ve ateroskleroz çalışmalarını kolaylaştıran, insanlarla benzer birçok özelliğe sahiptir. Filogenetik olarak insanlara kemirgenlerden daha yakındır. Genellikle daha büyük bir hayvan modeli olarak implant materyalini taramak için tercih edilir. Yeni Zelanda beyaz tavşan türleri araştırma faaliyetleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu türler, doğası gereği daha az agresiftir ve diğer türlerle karşılaştırıldığında daha az sağlık sorunu yaşar. Oftalmik araştırmalarda deneysel modeller olarak tavşan modeli, en çok katarakt giderme, göz içi lens yerleştirme, kornea nakli, lazer refraktif prosedürler, implantasyon ve intra-vitreal ilaç verme gibi cerrahi müdahaleleri incelemek için kullanılır (Thomas, Bhat, & Mapara, 2012).

Domuzların fizyolojisi ve anatomisi insanlara çok benzerdir. Genomu insan genomuna fare genomundan üç kat daha yakındır. Bu yüzden insan hastalıklarının çalışılmasında model olarak tercih edilmektedir. Organ nakli çalışmaları, tıpta cerrahi eğitimi ve yeni tıbbi cihazların ve teknikler geliştirilmesi için kullanılmıştır. Domuzun hayvan modeli olarak başka bir potansiyel kullanımı, toksikoloji ve ilaç keşfi alanındadır. Domuzun derisi insan derisine çarpıcı şekilde benzerlikler gösterir. Dolayısıyla araştırılan bir maddenin deri yoluyla verilmesi transdermal formülasyonların geliştirilmesinde önemli bir husus olduğundan, bu tip çalışmalarda domuz modeli kullanılabilir (Walters & Prather, 2013).

Kediler, insanlardakine çok benzer hastalıklar sergiler. Örneğin Alzheimer hastalığı çalışmasında özellikle kedilerin yararlı olduğu bulunmuştur. Kedilerde doğal olarak meydana gelen enfeksiyon hastalıklar, benzer insan hastalıkları üzerinde araştırma yapmak için kullanılmıştır. İnsan hastalıkları modeli olarak kedi genomiklerinden faydalanılmıştır (Griffin & Baker, 2002).

Köpeklerde genom bilimi kullanılarak türlerin ne zaman ve nasıl evrimleştiği, hangi genlerin karmaşık bir hastalığa dahil olduğu gibi çok çeşitli bilimsel soruların cevapları araştırılmaktadır. Köpekler, böbrek ve böbrek hastalığı araştırmalarında özellikle yararlı modellerdir. Glokom ile ilişkili çalışmalarda da kullanılmıştır (Tomarev, 2010b).

İnsan dışı primatlar, yalnızca ilaç farmakokinetik analizinde değil, aynı zamanda insan fizyolojisine, özellikle merkezi sinir sistemindeki benzerliklerinden dolayı ilaç keşfi ve geliştirme sürecinde de büyük fayda sağlayan pahalı hayvan modelleridir. Makak maymunu da dahil olmak üzere insan olmayan primatlar, insanlara son derece benzer beslenme davranışları sergiler. Ayrıca, aynı bağırsak ve nöropeptit sistemlerinin çoğu, insanlarda olduğu gibi bu hayvanlarda da farklı durumlarda beslenmeyi kontrol eder, böylece onları yeme davranışının koşullardan nasıl etkilendiği ve hangi hormonların değiştiği değerlendirilebilir. İnsan olmayan primatlarla çalışmanın sadece teknik zorlukları yoktur aynı zamanda finansal ve etik zorlukları da vardır (Garbarini, 2010).

Model organizma olarak bitkiler

Model bitkiler, belirli biyolojik fenomenleri araştırma kolaylığı, biyoteknoloji ve tarım bilimindeki değerleri nedeniyle seçilen, kapsamlı bir şekilde incelenen bitki türleridir. Bu bitkiler özellikle biyokimya, genetik, fizyoloji, ekoloji, evrim ve gelişme gibi araştırma alanlarında çalışılmıştır. Ayrıca bitkilerdeki bitki geliştirme, hastalık direnci, hormon regülasyonu, besin kullanım verimliliği, kuraklık, aşırı sıcaklıklar ve tuzluluk gibi abiyotik streslere tepki konularını anlamak için de model bitkiler kullanılmıştır. Çalışmalarda

tercih edilen model bitkiler arasında *Arabidopsis thaliana*, Aslanağzı (*Antirrhinum*), Bezelye (*Pisum sativum*), Buğday (*Tritikum*), Domates, *Lotus japonicus*, *Medicago truncatula*, Mısır (*Zea mays*), Petunya, Pirinç (*Oryza sativa*), Soya fasulyesi ve Tütün (*Nicotiana*) bitkileri yer alır (Mysore, 2020).

Bezelye, Avusturyalı keşiş Gregor Mendel'in kalıtımı incelemek için kullandığı ve modern bitki genetiğinin temelini oluşturan ilk bitki modelidir. Bezelye üzerinde yapılan bu deneyler sayesinde insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde temel kalıtım yasaları keşfedilmiştir. Baklagiller; genom boyutu, kromozom sayısı, ploidi düzeyi ve üreme biyolojisi bakımından önemli ölçüde farklılık gösterir. Dolayısıyla daha küçük genom boyutuna sahip *Medicago truncatula* ve *Lotus japonicus* baklagil türü, baklagiller için referans alınan genetik sistemi anlamak için kullanılmıştır (Young et al., 2005).Soya fasulyesinin genomu *Lotus* ve *Medicago* genomlarından nispeten daha büyüktür. Ancak hem yaygın olarak yetiştirilmesi hem de ekonomik öneme sahip olması nedeniyle tercih edilen model olmuştur. Genomu 2010 yılında kullanıma sunulmuştur. Soya fasulyesindeki gen keşfi, karşılaştırmalı baklagil genomikleri için kaynak sağlamaktadır. Öte yandan yağ asidi içeriklerini artırmaya yönelik gen manipülasyonları üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca soya fasulyesinin rizobakteriler ve toprak mantarları ile oluşturduğuçok bileşenli modelleme, farklı alemlere ait organizmalar arasındaki sinerjistik veya antagonistik etkileşimi incelemek için kullanılmaktadır(Traore & He, 2022).

Mısır, bitki genetiği ve ıslahı alanlarındaki temel araştırmalar için ana klasik modellerden biridir. Kromozom, genom ve sitoplazma ile ilgili modifikasyonlar tanımlanmıştır. Özellikle gen mutasyonları en iyi şekilde incelenmiştir. Delesyonlar, translokasyonlar, duplikasyonlar ve inversiyonlar gibi spontan ve indüklenmiş kromozom yeniden düzenlemeleri de mısırda tespit edilmiş ve iyi çalışılmıştır. Translokasyonlar mısırdaki bağlantı gruplarını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca mısır çoğunlukla allelopatiyi incelemek için bir model olarak kullanılır. Allelopatik modellerin kullanılması, allelokimyasal maddelerin stabilite ve sinerji mekanizmasını, etkilerinin biyotik (toprak bakterileri) ve abiyotik (sıcaklık, toprak nemi vb.) çevresel faktörlere bağımlılığını anlamaya yardımcı olmuştur. Tahıl mahsulünün iyileştirilmesi için genetik haritalama çalışmalarında mısır modeli kullanılmıştır. Öte yandan epigenetik çalışmaların araştırılmasında da modeldir (Kushanov et al., 2022).

Arabidopsis thaliana (Fare Kulağı Teresi), üzerinde en çok çalışılan beyaz çiçekli küçük bir bitkidir.Genetik deneyler için kullanışlılığı nedeniyle bir model organizma olarak kabul edilmiştir. Botanik, çimlenme, bitki büyümesi, genetik ve evrim gibi bitki bilimi ile ilişkili konularda kullanımı yaygındır. Son

zamanlarda insan hastalıklarına karışan biyokimyasal ve moleküler süreçlerin incelenmesi için de kullanılmıştır. *A. thaliana* kullanılarak bitki gelişimi, evrimi, hücre içi sinyaller, biyotik ve abiyotik streslere karşı bitki tepkisi gibi biyolojik süreçlerin moleküler genetik özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Ek olarak, metabolizmanın epigenetik düzenlemesini incelemek için de kullanılmıştır. *A. thaliana*'nın *Agrobacterium tumefaciens* ile enfekte edilebilmesi, etkili bir transformasyon vektörü aracı sağlayarak *A. thaliana*'yı biyoloji laboratuvarında kullanım için çok yönlü bir model yapmaktadır(Chang, Bowman, & Meyerowitz, 2016; Koornneef & Meinke, 2010; Mohon Kar & Raichaudhuri, 2022). *Arabidopsis*'in model bir bitki olarak seçilme nedenleri:

- Kromozom sayısı azdır.
- Küçük genoma sahiptir.
- Fazla miktarlarda tohum üretir.
- Bulunduğu koşullara bağlı olarak 5-8 hafta gibi çok kısa bir sürede yaşam döngüsünü tamamlar.
- Küçük alanlarda kolayca yetiştirilebilir.
- Ekotip koleksiyonu çok fazladır.
- Ekotipler arası melezleme kolaydır. F1 soyu tam üretkendir.
- Mutant genotipler kolayca elde edilebilir.

KAYNAKÇA

1. Adamska, M. (2016). Sponges as models to study emergence of complex animals. *Current Opinion in Genetics & Development*, *39*, 21–28. https://doi.org/10.1016/j.gde.2016.05.026
2. Adonin, L., Drozdov, A., & Barlev, N. A. (2021). Sea Urchin as a Universal Model for Studies of Gene Networks. *Frontiers in Genetics*, *11*. https://doi.org/10.3389/fgene.2020.627259
3. Ankeny, R., & Leonelli, S. (2020). *Model Organisms*. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781108593014
4. Apfeld, J., & Alper, S. (2018). *What Can We Learn About Human Disease from the Nematode C. elegans?* https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7471-9_4
5. Blount, Z. D. (2015). The unexhausted potential of E. coli. *ELife*, *4*. https://doi.org/10.7554/eLife.05826
6. Botstein, D., Chervitz, S. A., & Cherry, M. (1997). Yeast as a Model Organism. *Science*, *277*(5330), 1259–1260. https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1259
7. Braeckman, B. P., & Vanfleteren, J. R. (2007). Genetic control of longevity in C. elegans. *Experimental Gerontology*, *42*(1–2), 90–98. https://doi.org/10.1016/j.exger.2006.04.010
8. Bredell, H., Smith, J. J., Görgens, J. F., & van Zyl, W. H. (2018). Expression of unique chimeric human papilloma virus type 16 (HPV-16) L1-L2 proteins in *Pichia pastoris* and *Hansenula polymorpha*. *Yeast*, *35*(9), 519–529. https://doi.org/10.1002/yea.3318
9. Bredell, H., Smith, J. J., Prins, W. A., Görgens, J. F., & van Zyl, W. H. (2016). Expression of rotavirus VP6 protein: a comparison amongst *Escherichia coli, Pichia pastoris* and *Hansenula polymorpha*. *FEMS Yeast Research*, *16*(2), fow001. https://doi.org/10.1093/femsyr/fow001
10. Bryant, C. D., Ferris, M. T., de Villena, F. P. M., Damaj, M. I., Kumar, V., & Mulligan, M. K. (2018). Reduced Complexity Cross Design for Behavioral Genetics. In *Molecular-Genetic and Statistical Techniques for Behavioral and Neural Research* (pp. 165–190). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804078-2.00008-8

11. Bustos-Diaz, E. D. (2020). What Are Model Microorganisms? *Frontiers for Young Minds*, *7*. https://doi.org/10.3389/frym.2019.00145
12. Canales, C. P., & Walz, K. (2019). The Mouse, a Model Organism for Biomedical Research. In *Cellular and Animal Models in Human Genomics Research* (pp. 119–140). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816573-7.00006-7
13. Chang, C., Bowman, J. L., & Meyerowitz, E. M. (2016). Field Guide to Plant Model Systems. *Cell*, *167*(2), 325–339. https://doi.org/10.1016/j.cell.2016.08.031
14. Davis, R. H. (2004). The age of model organisms. *Nature Reviews Genetics*, *5*(1), 69–76. https://doi.org/10.1038/nrg1250
15. Dietrich, M. R., Ankeny, R. A., & Chen, P. M. (2014). Publication Trends in Model Organism Research. *Genetics*, *198*(3), 787–794. https://doi.org/10.1534/genetics.114.169714
16. Garbarini, N. (2010). Primates as a model for research. *Disease Models & Mechanisms*, *3*(1–2), 15–19. https://doi.org/10.1242/dmm.004861
17. Griffin, B., & Baker, H. J. (2002). Domestic Cats as Laboratory Animals. In *Laboratory Animal Medicine* (pp. 459–482). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-012263951-7/50015-6
18. Idalia, V.-M. N., & Bernardo, F. (2017). <i>Escherichia coli</i> as a Model Organism and Its Application in Biotechnology. In Escherichia coli - *Recent Advances on Physiology, Pathogenesis and Biotechnological Applications*. InTech. https://doi.org/10.5772/67306
19. Jennings, B. H. (2011). Drosophila – a versatile model in biology & medicine. *Materials Today*, *14*(5), 190–195. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70113-4
20. Kaletta, T., & Hengartner, M. O. (2006). Finding function in novel targets: C. elegans as a model organism. *Nature Reviews Drug Discovery*, *5*(5), 387–399. https://doi.org/10.1038/nrd2031
21. Karki, G. (2018a, November 8). Model organism: Bacteria as model organism.
22. Karki, G. (2018b, November 10). Yeast as a model organism in genetics, cell and molecular biology.
23. Koornneef, M., & Meinke, D. (2010). The development of Arabidopsis as a model plant. *The Plant Journal*, *61*(6), 909–921. https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2009.04086.x
24. Kushanov, F. N., Turaev, O. S., Muhammadiyev, O. A., Umarov, R. F., Rakhimova, N. M., & Mamadaliyeva, NoilabonuN. (2022). Maize (*Zea*

mays L.) as a Model System for Plant Genetic, Genomic, and Applied Research. In *Model Organisms in Plant Genetics*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.104658

25. Kutluyer, F., & Aksakal, E. (2013). Sucul Model Organizmalar Ve Biyoteknolojide Kullanımı. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, *28*(2), 101–107. https://doi.org/doi:10.7161/anajas.2013.282.101
26. Meneely, P. M., Dahlberg, C. L., & Rose, J. K. (2019). Working with Worms: *Caenorhabditis elegans* as a Model Organism. *Current Protocols Essential Laboratory Techniques*, *19*(1). https://doi.org/10.1002/cpet.35
27. Modlinska, K., & Pisula, W. (2020). The Norway rat, from an obnoxious pest to a laboratory pet. *ELife*, *9*. https://doi.org/10.7554/eLife.50651
28. Mohammadi, S., Saberidokht, B., Subramaniam, S., & Grama, A. (2015). Scope and limitations of yeast as a model organism for studying human tissue-specific pathways. *BMC Systems Biology*, *9*(1), 96. https://doi.org/10.1186/s12918-015-0253-0
29. Mohon Kar, M., & Raichaudhuri, A. (2022). Overview of *Arabidopsis* as a Genetics Model System and Its Limitation, Leading to the Development of Emerging Plant Model Systems. In *Model Organisms in Plant Genetics*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.99818
30. Müller, B., & Grossniklaus, U. (2010). Model organisms - A historical perspective. *Journal of Proteomics*, *73*(11), 2054–2063. https://doi.org/10.1016/j.jprot.2010.08.002
31. Mysore, K. (2020, October). Model Plants and Why They Are Important for Ranch Research.
32. Padilla-Carlin, D. J., McMurray, D. N., & Hickey, A. J. (2008). The guinea pig as a model of infectious diseases. *Comparative Medicine*, *58*(4), 324–340.
33. Perlman, R. L. (2016). Mouse Models of Human Disease: An Evolutionary Perspective. *Evolution, Medicine, and Public Health*, eow014. https://doi.org/10.1093/emph/eow014
34. Petroi, D., Popova, B., Taheri-Talesh, N., Irniger, S., Shahpasandzadeh, H., Zweckstetter, M., … Braus, G. H. (2012). Aggregate Clearance of α-Synuclein in Saccharomyces cerevisiae Depends More on Autophagosome and Vacuole Function Than on the Proteasome. *Journal of Biological Chemistry*, *287*(33), 27567–27579. https://doi.org/10.1074/jbc.M112.361865

35. Rahman Khan, F., & Sulaiman Alhewairini, S. (2019). Zebrafish (*Danio rerio*) as a Model Organism. In *Current Trends in Cancer Management*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.81517
36. Terada, S., Kinjo, M., & Hirokawa, N. (2000). Oligomeric Tubulin in Large Transporting Complex Is Transported via Kinesin in Squid Giant Axons. *Cell*, *103*(1), 141–155. https://doi.org/10.1016/S0092-8674(00)00094-5
37. Thomas, B., Bhat, K., & Mapara, M. (2012). Rabbit as an animal model for experimental research. *Dental Research Journal*, *9*(1), 111. https://doi.org/10.4103/1735-3327.92960
38. Tomarev, S. I. (2010a). Animal Models of Glaucoma. In *Encyclopedia of the Eye* (pp. 106–111). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374203-2.00120-2
39. Tomarev, S. I. (2010b). Animal Models of Glaucoma. In *Encyclopedia of the Eye* (pp. 106–111). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374203-2.00120-2
40. Traore, S. M., & He, G. (2022). Soybean as a Model Crop to Study Plant Oil Genes: Mutations in FAD2 Gene Family. In *Model Organisms in Plant Genetics*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.99752
41. Tullio, V. (2022). Yeast Genomics and Its Applications in Biotechnological Processes: What Is Our Present and Near Future? *Journal of Fungi*, *8*(7), 752. https://doi.org/10.3390/jof8070752
42. Walters, E. M., & Prather, R. S. (2013). Advancing swine models for human health and diseases. *Missouri Medicine*, *110*(3), 212–215.
43. Yamaguchi, M., & Yoshida, H. (2018). *Drosophila as a Model Organism*. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0529-0_1
44. Yokoyama, M. (2020, May 27). C. elegans as a Model Organism.
45. Younes, S., Al-Sulaiti, A., Nasser, E. A. A., Najjar, H., & Kamareddine, L. (2020). Drosophila as a Model Organism in Host–Pathogen Interaction Studies. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, *10*. https://doi.org/10.3389/fcimb.2020.00214
46. Young, N. D., Cannon, S. B., Sato, S., Kim, D., Cook, D. R., Town, C. D., … Tabata, S. (2005). Sequencing the Genespaces of *Medicago truncatula* and *Lotus japonicus*. *Plant Physiology*, *137*(4), 1174–1181. https://doi.org/10.1104/pp.104.057034

MOL KAVRAMI

Prof. Dr. Mehmet ÇİFTCİ

Bingöl Üniversitesi, Veteriner Fakültesi

1.1. Mol Kavramı

Günlük hayatta kolaylık olsun diye, çok küçük taneli olan maddeler tane yerine birimlerle ifade edilir. Örneğin pirinç alınırken "iki milyon tane pirinç" yerine "~ bir kilogram pirinç" ifadesi kullanılır. Yine aynı şekilde düzine ve deste kavramları da sıkça kullanılır. Pirinç taneleriyle kıyaslanamayacak kadar küçük olan atom, molekül ve iyonlarında birimlerle ifade edilmeleri kimyada çok büyük kolaylıklar sağlar. Kimyada atom, molekül ve iyonlar için *Mol (n)* birimi kullanılır. Bir mol $6{,}022045.10^{23}$ tane tanecik olarak kabul edilir. İtalyan bilgin Amedeo Avogadro onuruna bu rakama *Avogadro sayısı* denir ve N ile simgesi gösterilir. 12 g ^{12}C izotopunda $6{,}022045.10^{23}$ tane C atomu olduğu deneysel olarak ispatlandığından dolayı, *SI* sisteminde bir mol, 12 g ^{12}C izotopunda bulunan tanecik sayısı ($6{,}022045.10^{23}$ veya yaklaşık $6{,}02.10^{23}$) olarak ifade edilir. Bu hesaplamalar yapılırken en hafif atom olan hidrojen atomunun 1 molünün kütlesinin 1 $g.mol^{-1}$ olması göz önünde bulundurulmuştur.

$$1 \text{ mol} = 6{,}02.10^{23} \text{ tane tanecik}$$

Maddelerde tanecik olarak atom, molekül ve iyonlar olduğunda dolayı mol'ü aşağıdaki şekillerde tanımlamak mümkündür.

1.2. Bir Mol Atom (Bir Atom-Gram)

$6{,}02.10^{23}$ tane atom veya $6{,}02.10^{23}$ tane atomun kütlesi şeklinde tanımlanabilir.

Buna göre;

1 mol-atom hidrojen : 1 atom-gram hidrojen: $6{,}02.10^{23}$ tane hidrojen atomu: 1 g

1 mol-atom oksijen : 1 atom-gram oksijen : $6{,}02.10^{23}$ tane oksijen atomu : 16 g

1 mol-atom karbon : 1 atom-gram karbon : $6{,}02.10^{23}$ tane karbon atomu : 12 g

1 g, 16 g ve 12 g değerleri ^{12}C izotopuna bağlı olarak hesaplanmıştır ve bu değerler bir mol atomun kütlesi, atom kütlesi veya bağıl atom kütlesi şeklinde tanımlanır. Aynı şekilde bütün elementlerin bağıl atom kütleleri ^{12}C izotopuna bağlı olarak hesaplanmıştır. Buradan bir tane oksijen atomunun bir tane hidrojen atomunun 16 katı, bir tane karbon atomunun bir tane hidrojen atomunun 12 katı kadar bir kütleye sahip olduğu söylenebilir.

1.3. Gerçek Atom Kütlesi (Bir Tane Atomun Kütlesi)

Bir tane atomun kütlesi demektir.

$$\text{1 tane atomun kütlesi} = \frac{\text{Bağıl atom kütlesi (1 mol-atomun kütlesi)}}{\text{Avagadro sayısı (N)}}$$

Buna göre;

→ $6{,}02.10^{23}$ tane hidrojen atomu 1 g olduğuna göre: 1 tane hidrojen atomu = $\frac{1}{6{,}02.10^{23}}$ g,

→ $6{,}02.10^{23}$ tane oksijen atomu 16 g olduğuna göre; 1 tane oksijen atomu = $\frac{16}{6{,}02.10^{23}}$ g,

→ $6{,}02.10^{23}$ tane karbon atomu 12 g olduğuna göre; 1 tane karbon atomu = $\frac{12}{6{,}02.10^{23}}$ g olur

1.4. Bir Mol Molekül (Bir Molekül-Gram)

$6{,}02.10^{23}$ tane molekül veya $6{,}02.10^{23}$ tane molekülün kütlesi şeklinde tanımlanabilir.

Buna göre;

1 mol-molekül H_2 : 1 molekül-gram H_2 : $6{,}02.10^{23}$ tane hidrojen molekülü: 2 g
1 mol-molekül O_2 : 1 molekül-gram O_2 : $6{,}02.10^{23}$ tane oksijen molekülü : 32 g
1 mol-molekül H_2O: 1 molekül-gram H_2O: $6{,}02.10^{23}$ tane su molekülü : 18 g

2 g, 32 g ve 18 g değerleri yine dolaylı olarak ^{12}C izotopuna bağlı olarak hesaplanmıştır ve bu değerler bir mol molekülün kütlesi, molekül kütlesi veya bağıl molekül kütlesi şeklinde tanımlanır. Aynı şekilde bütün moleküllerin bağıl atom kütleleri ^{12}C izotopuna bağlı olarak hesaplanmıştır.

1.5. Gerçek Molekül Kütlesi (Bir Tane Molekülün Kütlesi)

Bir tane molekülün kütlesi demektir.

$$\text{1 tane molekülün kütlesi} = \frac{\text{Bağıl molekül kütlesi (1 mol-molekülün kütlesi)}}{\text{Avagadro sayısı (N)}}$$

Buna göre;

→ $6{,}02.10^{23}$ tane H_2 molekülü 2 g olduğuna göre; 1 tane H_2 molekülü = $\frac{2}{6{,}02.10^{23}}$ g,

→ $6{,}02.10^{23}$ tane O_2 molekülü 32 g olduğuna göre; 1 tane O_2 molekülü = $\frac{32}{6{,}02.10^{23}}$ g,

→ $6{,}02.10^{23}$ tane H_2O molekülü 18 g olduğuna göre; 1 tane H_2O molekülü = $\frac{18}{6{,}02.10^{23}}$ g olur

1.6. Mol Sayısının Hesaplanması

Mol sayısı genelde 3 yolla hesaplanır.

1. n : Mol sayısı
m : Verilen kütle
M_A : Bir molün kütlesi

$$n = \frac{m}{M_A}$$

Örnek: 0,9 g glukoz ($C_6H_{12}O_6$) kaç mol dur? (C: 12, H: 1, O: 16)
Çözüm:

M_A: $C_6H_{12}O_6 = 6.12 + 12.1 + 6.16 = 180\ g.mol^{-1}$

m: 0,9 g

$$n : \frac{0,9\ g}{180\ g.mol^{-1}} : 5.10^{-3}\ mol$$

2. n : Mol sayısı
N_o : Verilen tanecik sayısı
N : Avogadro sayısı

$$n = \frac{N_o}{N}$$

Örnek: $3,01.10^{21}$ tane CO_2 molekülü kaç mol dur?
Çözüm:

$$n : \frac{3,01.10^{23}}{6,02.10^{23}} : 0,005\ mol$$

3.

Normal şartlar altında (N.Ş.A; 0 ºC ve 1 atm basınç) bütün gazların 1 molü 22,4 litre hacim kaplar

Oda şartlarında (25 ºC ve 1 atm basınç) bütün gazların 1 molü ~24,5 litre hacim kaplar

Buna göre; N.Ş.A'da
n : Mol sayısı
V : Verilen hacim
22,4 : Bir mol gazın hacmi

$$n = \frac{V}{22,4}$$

Buna göre; Oda şartlarında

n : Mol sayısı

V : Verilen hacim

24,5 : Bir mol gazın hacmi

$$n = \frac{V}{24,5}$$

Örnek: N.Ş.A'da 5,6 litre CO_2 gazı kaç mol dur?

Çözüm:

$$n : \frac{5,6\ lt}{22,4\ lt} : 0,25\ mol$$

1.7. Avagadro Hipotezi

Aynı şartlarda (aynı sıcaklık ve basınç) gazların eşit hacimlerinde eşit sayıda mol veya molekül vardır.

Örnek: Aynı şartlarda bulunan CO_2 ve He gazları karışımında 2,2 g CO_2 ve 0,2 g He vardır buna göre hacimlerinin oranını bulunuz (C: 12, O: 16, He: 4).

Çözüm:

$$M_{CO_2} : 12 + 2.16 : 44\ g.mol^{-1}$$

$$n_{He} : \frac{2,2\ g}{4\ g.mol^{-1}} : 0,05\ mol$$

$$n_{CO_2} : \frac{2,2\ g}{44\ g.mol^{-1}} : 0,05\ mol$$

$$\frac{V_{He}}{V_{CO_2}} : \frac{0,05}{0,05} : 1$$

1.8. Atomik Kütle Birimi (a.k.b)

Bir tane ^{12}C izotopunun kütlesinin 12'de birine bir atomik kütle birimi denir ve kısaca a.k.b ile simgelenir. Dolayısıyla 1 a.k.b aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$1 \text{ tane } {}^{12}C \text{ izotopu} = \frac{12}{6{,}02.10^{23}} \text{ g olduğuna göre}$$

$$1 \text{ a.k.b} = \frac{\frac{12}{6{,}02.10^{23}} \text{ g}}{12} = \frac{1}{6{,}02.10^{23}} = \frac{1}{N} \text{ g}$$

$$1 \text{ a.k.b} = \frac{1}{N} \text{ g olur}$$

Örneğin;

→ 1 tane hidrojen atomu 1/N g olduğundan 1 a.k.b,
→ 1 mol hidrojen atomu 1 g olduğundan N a.k.b,
→ 1 tane su molekülü 18/N g olduğundan18 a.k.b,
→ 1 mol su molekülü 18 g olduğundan18.N a.k.b,
→ 1 tane karbon atomu 12/N g olduğundan 12 a.k.b,
→ 1 mol karbon atomu 12 g olduğundan 12.N a.k.b olarak hesaplanır.

1.9. Örnek Sorular

1. Aşağıda bulunan maddelerin kütlelerini karşılaştırınız. (H: 1)
   a) 1 tane hidrojen atomu
   b) 1 tane hidrojen molekülü
   c) 1 atom-gram hidrojen
   d) 1 molekül-gram hidrojen
   e) 2 a.k.b.
2. Aşağıda bulunan maddelerdeki atom sayısını hesaplayınız (N: 14, H: 1, S: 32, O: 16, C: 12).
   a) 1 tane $(NH_4)_2SO_4$ molekülü
   b) 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ molekülü
   c) 0,9 g glukoz ($C_6H_{12}O_6$)
3. 0,22 g C_3H_8 gazı için aşağıdaki soruları cevaplandırınız (C: 12, H: 1).
   a) Kaç mol dur?
   b) Kaç tane molekül içerir?
   c) Toplam kaç tane atom içerir?
   d) N.Ş.A'da kaç litredir?
   e) Toplam kaç tane C atomu içerir?
   f) Toplam kaç tane hidrojen atomu içerir?
4. Toplam $6{,}02.10^{21}$ tane atom içeren N_2O_3 gazı için aşağıdaki soruları cevaplayınız (N: 14, O: 16).

a) Kaç mol dur?
b) N.Ş.A'da kaç litredir?

5. $C_nH_{2n+2}O$ bileşiğinin 3,7 gramında 0,8 oksijen bulunduğuna göre, bileşiğin 1 molünde toplam kaç mol-atom bulunur? (C: 12, H: 1, O: 16).
6. A_2O'nun mol sayısının N_2O_3'ün mol sayısına oranı 2/3 olan bir karışımın 0,5 molü 31,6 g geldiğine göre A'nın bir molü kaç gramdır? (N: 14, O: 16).
7. 7,6 g N_2X_3 ile 6,48 g N_2X_5 bileşiğinde eşit miktarda X bulunduğuna göre, X'in mol-atom kütlesini bulunuz. (N: 14).
8. N.Ş.A'da 4,5 gram H_2O için aşağıdaki soruları cevaplayınız (H: 1, O: 16).
   a) Kaç litredir?
   b) Toplam kaç tane atom içerir?
9. Toplam $3{,}01.10^{23}$ tane molekül içeren CH_4 ve C_2H_6 gaz karışımında 2,6 mol-atom hidrojen bulunduğuna göre karışımdaki CH_4'ün mol sayısını bulunuz (C: 12, H: 1, O: 16).
10. Kütlece % 20 hidrojen içeren C_2H_2 ve C_2H_6'dan oluşan bir karışımda toplam kaç tane atom bulunur? (C: 12, H: 1, O: 16).
11. C_3H_8 ve CO_2 gazları karışımı toplam 0,1 mol olduğuna göre, karışımdaki karbonun toplam kütlesi hangisi olabilir? (C: 12, H: 1, O: 16).
    a) 3 b) 6 c) 9 d) 12 e) 15
12. X_a molekülünün 1 molü 120 g ve bir tane X atomu 5.10^{-23} gramdır. Buna göre X_a'ın bir molekülünde kaç tane atom vardır? (N: 6.10^{23})
13. 7,1 g A_2S_3 teki S miktarı ile 5,1 g H_2S'teki S miktarları eşit olduğuna göre A'nın bir molü kaç gramdır? (S: 32).
14. NO ve NO_2 gazları karışımının N.Ş.A'daki toplam hacmi 11,2 litre olduğuna göre karışımdaki azotun kütlesini hesaplayınız. (N: 14).
15. CH_4 ve C_3H_8 karışımının toplam mol sayısı 0,5 ve karışımın toplam kütlesi ise 10,8 gramdır. Buna göre karışımda bulunan gazların her birinin mol sayısını bulunuz (C: 12, H: 1).

KAYNAKLAR

1. Petrucci, R.H., Harwood, W.S., (1994), Genel Kimya, Prensipler ve Modern Uygulamalar (Çeviri Editörü: Tahsin Uyar), Ankara, Palme Yayıncılık, Altıncı Baskı.
2. Chang, R., Goldsby, K.A., (2014), Genel Kimya, (Çeviri Editörleri: Recai İnam ve Serpil Aksoy), Ankara, Palme Yayıncılık, On birinci baskıdan Çeviri.
3. Apaydın, S., Şimşek, A., (2014), Genel Kimya, Konya, Eğitim Yayınevi, Sekizinci Baskı.
4. Mcmuryy, J.E., Fay, R.C., (2020), Kimya, (Çeviri Editörü: Cavit Uyanık), İstanbul, Umut Matbacılık San. Tic. Ltd. Şti., Yedinci baskıdan Çeviri.
5. Tro, N.J., (2016), Genel Kimya, Moleküler Bir Yaklaşımla Kimyanın İlkeleri, (Çeviri Editörleri: Ekrem Köksal ve Adil Denizli), Ankara, Nobel Akademik yayıncılık Eğitim danışmanlık Tic. Ltd. Şti. Üçüncü basımdan Çeviri.
6. Atkins, P., Jones, L., (2013), Genel Kimya, İlkeler ve İç Yüzünü Kavrama (Çeviri Editörü: Ali Rehber Türker), Ankara, Palme Yayıncılık, Beşinci baskıdan Çeviri.
7. Sienko, M.J., Plane, R.A., (1983), Temel Kimya, (Çevirenler: Necla Gündüz, Turgut Gündüz, Celal Tüzün, Emsal Bulat, Saadet Üneri, Ayhan Zeren, Selmin Özgüner), Ankara, Savaş Yayınları, Dördüncü Baskı.
8. Aras K.A., Tunalı, K.A., (1987), Kimya, Temel Kavramlar, Ankara, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş. Beşinci Baskı.
9. Soydan, B., Saraç, A.S., (2004), Genel Üniversite Kimyası ve Modern Uygulamaları, İstanbul, Alfa Basım Yayım Dağıtım İnş. Tur. San. Ve Dış Tic. Ltd. Şti. Yedinci Baskı.
10. Morgil, İ., Yılmaz A., Yılmaz F., (2001), İleri Kimya, Ankara, S.H.Ç.E.K Basımevi.

HİDROJELLER

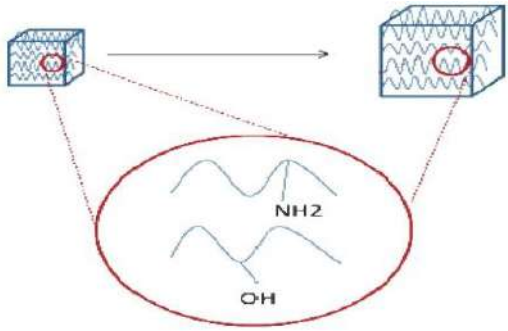
Dr. Murat EVCİL

GİRİŞ

Hidrofolik polimer ağlarından oluşan, su alarak şişen ve hem katı hem de sıvı gibi davranan hidrojeller; aynı veya farklı polimer türlerinin çapraz bağlı olduğu ve su tutma kapasitesine sahip ağlı yapılardır. (X. Zhao, 2014), (D.Lim, 1960) . Çapraz bağlı polimer ağlarından dolayı hidrojeller, yumuşaklık ve deforme olabilen elastik katı maddelerin özelliklerini sergiler (Hong et al., 2008). Öte yandan, hidrojellerdeki yüksek su içeriği, çok çeşitli kimyasal ve biyolojik moleküllere geçirgenlik(Li & Mooney, 2016), optik ve akustik dalgalara karşı şeffaflık dahil olmak üzere hidrojellerin sıvı maddelerin özelliklerini göstermesine yol açar(Yuk et al., 2017),(Yun, 2017). Bunun yanında hidrojeller, katı (polimer ağları) ve sıvı (yani su) kombinasyonundan dolayı şişme ve tepki verme (Ulijn et al., 2007), (Ahn et al., 2008), (Chen et al., 2015) gibi diğer benzersiz özelliklere de sahiptir.

Hidrojellerin tanımı ve yapısı

Hidrojeller, yüksek su emme kapasitesine sahip aynı veya farklı tipteki polimerlerin çapraz bağlı ağlarıdır. Hidrojel oluşturan polimerler, polimerik yapılarında amin (NH_2), hidroksil (-OH), amid (-CONH-, -$CONH_2$) ve sülfat (-SO_3H) gibi hidrofilik fonksiyonel gruplara sahiptir(3).Hidrofilik gruplar, hidrojelin suyu ve sulu sıvıları emmesini sağlar; bu da hidrojel genleşmesine ve şişme olarak bilinen daha büyük hacmin işgal edilmesine neden olur. Şişme sırasında hidrojellerin çapraz bağlı yapısı, hidrojel çapraz bağlarının çözünmesini ve yok olmasını engeller (N. A. Peppas et al., 2000).Hidrojel şişmesinin şematik bir temsili Şekil 1'de gösterilmiştir. Polimerik hidrojelde; serbest, ara ve bağlı su moleküllerinde üç durum su molekülü vardır. Serbest su molekülleri, serbest su ve polimer fonksiyonel grupları arasında bağ bulunmadığından donma noktalarında dondurma işlemine tabi tutulur. Serbest su moleküllerinin miktarı, sonuçta şişme oranını etkileyen hidrojel yapısına bağlıdır. Böylece, kompakt bir hidrojel yapısı daha az miktarda serbest su içerir.



Şekil 1 Hidrojelin şematik gösterimi

Suyun ikinci hali veya ara su, polimerik zincirlerdeki fonksiyonel gruplarla zayıf etkileşimler oluşturabilir. Polimerik zincirler ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı ile bağlı suyu oluşturur. Bu su molekülleri donmamaktadır(Kim et al., 2003). Farklı hidrojel türlerinde su emme miktarı önemsiz ve önemli hacimlerde değişmektedir.Su emme miktarı ve hızı şu faktörlere bağlıdır: çapraz bağlama yoğunluğu, polimerlerin kimyasal yapısı ve çevresel koşullar.

1. Çapraz Bağlama Yoğunluğu

Çapraz bağlı zincirlerin miktarı, hidrojel şişme oranını yönetir ve su miktarı ile ters orantılıdır.Ayrıca polimer zincirinde hidrofilik veya hidrofobik fonksiyonel grupların varlığı, şişme oranını belirler(Nikolaos A. Peppas & Khare, 1993).Hidrojeller suda veya sulu çözeltilerde şişme yeteneğine sahiptir. Yüksek miktarda su emilimi nedeniyle bu yapılar insan vücudundaki dokulara benzer özellikler sergiler.

2. Polimerlerin Kimyasal Yapısı

Poli (laktik asit) (PLA) veya poli (Lactide-co-glycolide) (PLGA)(Lin & Metters, 2006) gibi hidrofobik zincirli hidrofobik hidrojeller veya polimer hidrofobikliği arttırmak için polimerik modifikasyonlarla hazırlananlar (Abdurrahmanoglu et al., 2009), hidrofilik hidrojellerden daha düşük su tutma kapasitesine sahiptir. Hidrofilik hidrojellerin şişme oranı polimer hidrofilik yoğunluğa göre değişir.

3. Çevresel Koşullar

Bazı kimyasallar, pH, sıcaklık (Zhang et al., 2009), ışık, basınç ve elektrik alanı (Hamidi et al., 2008) gibi çevresel koşullar; hidrojel şişmesi üzerinde etkilidir. Çevresel faktörler şişme kinetiğini kontrol eder ve hidrojellerin şişme özelliklerini modüle etmek için değiştirilebilir. Örneğin protein bazlı sistemler asidik gastrik ortama duyarlıdır. Bu nedenle, bağırsak pH'ında şişmiş olan pH'a duyarlı şişme hidrojelleri,oral taşınmasında kullanılırlar.

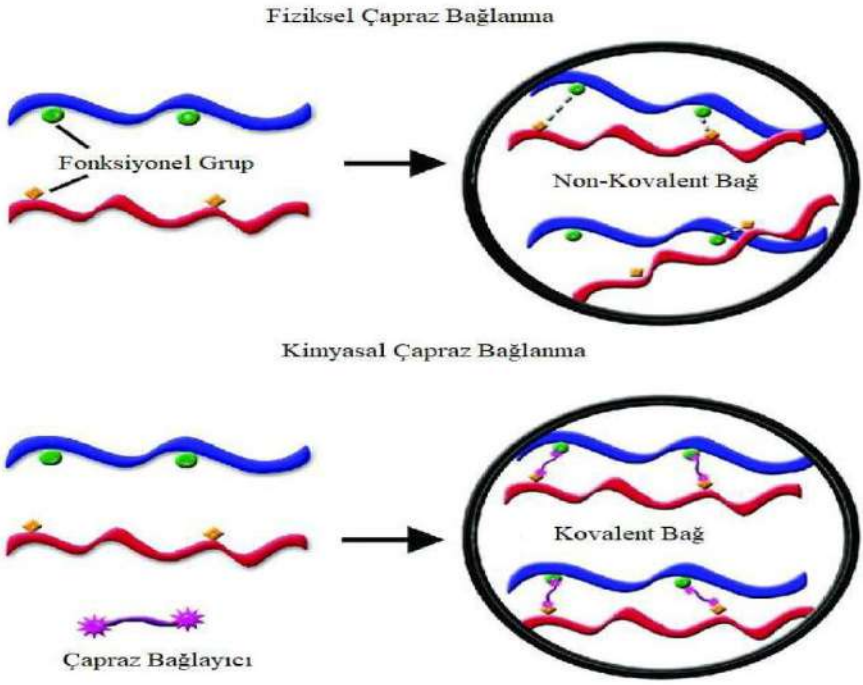
Hidrojellerin Sınıflandırılması

Çapraz bağlamaya dayalı sınıflandırma

Hidrojeller birçok şekilde sınıflandırılabilir. Bununla birlikte, hidrojeller temel olarak çapraz bağlama ağları tarafından inşa edildiğinden iki ana kategoriye ayrılırlar:

1. Fiziksel çapraz bağlı veya kendinden bağlı hidrojeller

2. Kimyasal çapraz bağlı hidrojeller(Slaughter et al., 2009),(Chung & Park, 2009).



Şekil 2 Fiziksel ve kimyasal Çapraz Bağlanma

1. Fiziksel Çapraz Bağlı Hidrojeller

Fiziksel çapraz bağlı hidrojeller veya geri dönüşümlü jeller, üretim kolaylıkları ve sentez yöntemleri sırasında çapraz bağlayıcı ajanların kullanılmamasından dolayı önem kazanmıştır. Fiziksel çapraz bağlı jellerin çözünmesi, farklı polimer zincirleri arasında var olan fiziksel etkileşimlerle önlenir(Slaughter et al., 2009).

Hidrokolloid tipin seçimi konsantrasyona bağlıdır ve pH, çok çeşitli jel dokuların oluşumuna yol açtığı için şu anda gıda, farmasötik ve biyomedikal uygulamalarda önemli ölçüde dikkat çeken bir alandır. Çünkü çapraz bağlayıcı ajanların kullanımından genellikle kaçınılmaktadır (Slaughter et al., 2009),(Chung & Park, 2009). Fiziksel olarak çapraz bağlı hidrojeller elde etmek için literatürde bildirilen çeşitli yöntemler şunlardır:

a) Donma-çözülme Fiziksel çapraz bağlama: Tekrarlayan donma-çözülme döngüleri kullanılarak elde edilebilir. Bu mekanizma, donma ve çözülme nedeniyle yapıda mikro kristallerin oluşumunu içerir. Dondurma-çözme ile hazırlanan poli (vinil alkol) (PVA) hidrojelleri popüler bir örnektir. Bu hidrojeller, hidrojen bağı ile birbirine bağlıdır; diğer yöntemlerle üretilen PVA hidrojellerinden daha gözenekli, süngerimsi, kauçuksu ve daha yüksek

elastik özellikler sergiler(Nikolaos A; Peppas & Hassan, 2000),(Plieva et al., 2006),(Jayaramudu, Li, et al., 2016).

b) Stereo kompleks oluşumu: Son yıllarda hidrojeller, stereo kompleks oluşumuna dayalı ilaç dağıtım sistemleri için tasarlanmıştır. Bu sistemin en büyük avantajı, her bir ürünün suda çözülmesi ve çözeltinin karıştırılmasıyla kolayca bir hidrojel oluşturulabilmesidir. İyi stereo kompleks özellikler sergileyen en iyi örnek poli laktik asittir (PLA). PLA'nın stereo kompleksler oluşturma yeteneği ilk olarak Tsuji ve ark. tarafından açıklanmıştır(Tsuji et al., 1992),(Tsuji, 2005). Bununla birlikte stereo komplekleşmenin önemli bir sınırlaması kullanılabilecek polimer birleşimlerinin nispeten kısıtlı olmasıyla ilişkilidir

c) İyonik etkileşim: İki ve üç değerlikli karşı iyonların eklenmesiyle oluşan iyonik çapraz bağlı polimerler bu kategoride değerlendirilir. Bu yöntem, çok değerlikli zıt yüklü iyonlarla bir polielektrolit çözeltisinin jelleştirilmesi ilkesinin temelini oluşturur. Bu kategoriye ait hidrojellerin örnekleri şunlardır: kitosan-gliserol fosfat tuzu(Q. S. Zhao et al., 2009) ve poli-[di (karboksilatofenoksi) fosfazen] kalsiyum tuzu (Ebara et al., 2014).

d) Hidrojen bağı:Polimerik ağlar arasında meydana gelen H bağı ile oluşturulan hidrojel, fiziksel olarak çapraz bağlı hidrojel olarak sınıflandırılır. Bu tür hidrojelin en iyi örneği, CMC'nin 0.1 M HCL içinde dağıtılmasıyla oluşturulan CMC (Karboksimetil selüloz) bazlı hidrojeldir(Takigami et al., 2007). Bu işlemde, sodyum iyonları asitten hidrojen ile değiştirildi**.**

2. Kimyasal çapraz bağlı hidrojeller

Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerde, farklı polimer zincirleri arasında kovalent bağlar bulunur. Bu nedenle, kararlıdırlar ve kovalent çapraz bağlantı noktaları bölünmedikçe herhangi bir çözücüde çözünmezler (Chung & Park, 2009). Fiziksel çapraz bağlı bir hidrojelin tasarımı ve esnekliği, değişkenleri ayırmanın zorluğundan dolayı sınırlıdır. Örneğin: jelleşme süresi, gözenek boyutu, kimyasal işlevselleştirme ve bozunma süresi (Slaughter et al., 2009). Ancak kimyasal çapraz bağlanma ile oluşturulan hidrojel mekanik olarak daha güçlüdür, bu mukavemet yapı taşlarında bulunan kimyasal bağın tipine bağlıdır ve kimyasal çapraz bağlı hidrojelin bozunma süresi de daha fazladır. Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerin elde edilmesi için literatürde bildirilen çeşitli yöntemlerden bazıları aşağıda verilmiştir:

a) Kimyasal çapraz bağlama

Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerde, glutaraldehit, epiklorohidrin, adipik asit dihidrazit ve polialdehitler gibi çapraz bağlayıcılar, sentetik ve doğal polimerlere dayanan çapraz bağlı hidrojel ağları elde etmek için yaygın olarak

kullanılmaktadır.Ayrıca polimer zincirleri arasındaki kovalent bağlar, bir amin-karboksilik asit veya bir izosiyanat-OH/NH_2 reaksiyonu gibi fonksiyonel grupların reaksiyonu veya tamamlayıcı reaktiviteli Schiff bazı oluşumu ile kurulabilir (Hennink & van Nostrum, 2012). Ksantan ve PVA'ya dayanan hidrojel kompozitler, epiklorohidrin ile çapraz bağlı olup, kimyasal çapraz bağlı hidrojel örneklerinden biridir (Alupei et al., 2002).

b) Hidrojellerin aşılama (grafting) ile hazırlanması

Aşılamaya dayalı önceden oluşturulmuş bir polimerin omurgası üzerindeki bir monomerin polimerizasyonunu içerir. Aktivasyon başlatıcının tipine bağlı olarak aşılama, kimyasal ve radyasyon aşılama gibi iki ana kategoride sınıflandırılabilir.

i) Kimyasal aşılama(grafting)

Kimyasal aşılamada makromoleküler omurgalar, bir kimyasal reaktifin reaksiyonu ile aktive edilir. Akrilik asidin (AA) sulu ortamda granüler mısır nişastası üzerine serik iyon tarafından başlatılan aşılanması, kimyasal aşılamanın bir örneğidir (Athawale & Lele, 1998).

ii) Radyasyon aşılama

Gama ve elektron ışını gibi yüksek enerjili radyasyonun kullanılmasıyla başlatılan aşılama, radyasyon aşılaması olarak adlandırılır. Akrilik asidin karboksimetil selüloz (CMC) üzerine, elektron ışını ışınlamasıyla sulu çözelti içinde aşılanması, radyasyon aşılaması için örnektir. Elektron ışını, CMC'nin omurgasındaki akrilik asidin serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için kullanılır (Said et al., 2004).

c) Radikal polimerizasyon

Kimyasal çapraz bağlı jeller, radikal polimerizasyon yoluyla bir çapraz bağlama maddesinin mevcudiyetinde düşük moleküler ağırlıklı monomerlerden de elde edilebilir. Bu, hidrojellerin hazırlanması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Yumuşak koşullar altında bile jelin hızlı oluşumuyla sonuçlanan çok verimli bir sistemdir. Bu tip hidrojeller için örnek, serbest radikal başlatıcıdan yapılan imalattır: amonyum persülfat (APS) veya potasyum persülfat (KPS) (Schulze et al., 2016),(Liu et al., 2009),(Hennink et al., 2004).

d) Kondenzasyon reaksiyonu

Kondenzasyon reaksiyonu ile oluşan hidrojeller bu kategoride değerlendirilir. Genel olarak, bu tip hidrojellerin hazırlanması için karboksilik asitler veya bunların türevleri ile hidroksil grupları/aminleri içeren hidrojeller kullanılır. Bu kondenzasyon reaksiyonlarının en iyi örneği De Nooy ve ark. Passerine ve Ugi kondenzasyon reaksiyonudur(K. Varaprasad et al.,2009),(Jayaramudu, Raghavendra, et al., 2016).

Bu Passerine kondenzasyonu, çapraz bağlarında ester bağları olan hidrojeller verir. Bu tipik işlemde, bir karboksilik asit ve karbonil bileşiği (aldehit veya keton), a-(akriloksi) amidi elde etmek için bir izosiyanür ile yoğunlaştırılır. Ugi kondenzasyon prosedüründe, bu reaksiyon karışımına bir amin ilave edilerek a-(akril amino) amid elde edilir. Bu tip hidrojel, tipik olarak çapraz bağlarında amid bağları içerir.

e) Enzimatik reaksiyon

Enzimatik reaksiyona dayanan yeni bir hidrojel konsepti, hidrojeller için umut verici olabilir. Sperinde ve ark.(Jayaramudu et al., 2013), PEG bazlı hidrojelleri sentezlemek için bir enzim kullanarak ilginç bir yöntem yayınladılar. Yaklaşımlarında, bir tetra-hidroksil-PEG, glutamin grupları (PEG-Qa) ile işlevselleştirdiler.Daha sonra, PEG-Qa ve poli (lizin-ko-fenilalanin) sulu çözeltilerine transglutaminaz eklenmesiyle PEG ağları oluşturdular. Bu enzim, PEG-Qa'nın γ-karboksamid grubu ile lizinin ε-amin grubu arasındaki reaksiyonu kataliz polimerler arasında bir amid bağlantısını verir.

f) Yüksek enerjili radyasyon

Doymamış bileşikler, gama (γ) veya elektron ışını radyasyonları gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak polimerize edilebilir. γ veya elektron ışını radyasyonuna maruz kaldığında, suda çözünür polimerler, homoliz işlemi ile polimer zincirleri üzerinde radikaller oluşturmak üzere vinil gruplarıyla türetilir (De Nooy et al., 2000),(De Nooy et al., 1999).Ayrıca yüksek enerjili radyasyon, su moleküllerinin polimerik zincirlere saldırabilen hidroksil grupları oluşturmasını kolaylaştırır ve bu da mikro radikallerin oluşumuna neden olur. Bu mikro radikallerin farklı zincirler üzerinde yeniden birleşmesi, çapraz bağlı bir yapı ile sonuçlanan kovalent bağların oluşumuna yol açar. Bu yöntemin avantajı, işlemin toksik çapraz bağlama maddeleri kullanılmadan su altında (oda sıcaklığı ve fizyolojik pH) yapılabilmesidir.Bununla birlikte bir dezavantaj, ışınlamanın biyolojik olarak parçalanamayan jellere yol açan C_C çapraz bağlarının oluşumuyla sonuçlanmasıdır. Bu kategoriye örnek olarak yüksek enerjili γ ışıması kullanılarak poli (vinil1 metil eter) (PVME) ve poli (N-izopropil akrilamid) (PNI-PAAm) hidrojellerinin oluşturulması verilebilir (Sperinde & Griffith, 1997),(L. Zhao et al., 2003).

Hidrojellerin Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırılması

Son zamanlarda, önemli fiziksel özelliklere sahip hidrojellerin geliştirilmesi, şişme ve difüzyon özellikleri gibi benzersiz özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda çok fazla ilgi çekmiştir. Prensip olarak üç boyutlu mikro yapıları birçok alanda hayati bir rol oynar çünkü bu mikro yapı hücre dışı ve hücre dışı matrislerin stabilizasyonundan sorumludur.Polimerik hidrojeller, yumuşak doku

benzeri elastik, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen ve uyaran duyarlılığı ile biyolojik olarak karşılaştırılabilir özelliklere sahiptir. Bu nedenle, kendi kendini onarabilen (selfhealing) akıllı yüzeyler, aktüatörler, sensörler, iskeleler, doku mühendisliği, teşhis, immobilizasyon, ayırma ve kan uyumlu tıbbi implantların kaplanması vb. ilaç dağıtımı da dahil olmak üzere biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhai et al., 2002),(Kishi et al., 1993),(Suzuki & Hirasa, 1993). Bu özellikler esas olarak hidrojel bileşimine bağlıdır.Bileşim varyasyonları nedeniyle hidrojeller temel olarak fiziksel özelliklere bağlı biyomedikal uygulamalar için üç tipte sınıflandırılır. Bunlar; katı, yarı katı ve sıvı hidrojellerdir.

a) Katı hidrojeller

Katı hidrojeller, karmaşık doku mimarisini ve gerekli hücresel mikro ortamı sağlayarak çoğu biyolojik dokunun fiziksel, kimyasal, elektriksel ve biyolojik özelliklerini taklit ettikleri için olası adaylardan biridir. Dahası, onlar fonksiyonel dokuların oluşumunu kolaylaştırmada faydalıdır (Chaterji et al., 2007),(Loh & Applications, n.d.). Katı hidrojeller, iyonik veya kovalent çapraz bağlayıcılarla güçlü çapraz bağlı ağ yapısına sahiptir ve oda sıcaklığında katıdırlar ancak suda, tampon çözeltilerinde ve biyolojik sıvılarda şişebilirler. Bu spesifik özelliklerden dolayı, biyomedikal, çevresel ve ekolojik uygulamalar için hidrojellerin hazırlanmasında kullanılabilirler(Dong et al., 2015).

b) Yarı katı hidrojeller

Yarı katı hidrojeller, ara yüz (van der Waals, hidrojen bağları ve elektrostatik) kuvvetler ve yumuşak doku ağları ile güçlü yapışkan etkileşimlere sahiptir. Bu özellik, uzun süreli ilaç dağıtımı ve biyomedikal alanlarda etkili dozaj uygulamaları için oldukça yararlıdır. Yanak, göz merceği, rektal, vajinal, nazal ve dil altı yolları gibi (Yuan et al., 2016) biyo-yapışkan özelliklerinden dolayı bu hidrojeller, biyo-yapışkan veya muko-yapışkan hidrojeller olarak adlandırılabilir.Bu tip hidrojeller iki tip malzeme ile hazırlanır, bunlardan en az biri biyolojik yapıya sahip olmalıdır (bitki zamkı, polikarbofil, karbopol, hidroksil-propil-selüloz ve poli (N-vinil pirolidon) (PVP)(Xu et al., 2014),(Bakrudeen et al., 2016)) ve seçilen polimer malzemeler 100'≥ yüksek molekül kütlesine sahip olmalıdır. Bu da ıslanma, emilim ve emilimden arındırma, çapraz bağlanma derecesi ve hidrojellerin biyomedikal uygulamalar için esnekliği ile yapışkan doğayı geliştirir.Biyolojik materyallerin varlığı nedeniyle iyi ıslanma, emme ve de-absorpsiyon özelliklerine sahip biyo yapışma doğası sergileyen hidrojel kompleksi Tangri ve ark. (Liow, Dou, et al., 2016) muko-yapışkan hidrojel sistemlerinin ve oral ilaç dağıtımı uygulamasındaki önemini bildirmişlerdir. Çalışmalarında muko-adezyon mekanizması (polimerlerin etkileşimi), uzun süreli ilaç dağıtım kapasiteleri ve

hidrojellerdeki muko-adezyon özelliğini geliştirmek için polimer seçiminin (yüksek molekül kütlesi, anyonik moleküller) önemi tartışılmıştır.

c) Sıvı hidrojeller

Sıvı hidrojeller-oda sıcaklığında- sıvı fazdadır ancak belirli bir sıcaklıkta, iyi işlevselliğe sahip yumuşak doku benzeri elastik faza sahiptirler(Loh et al., 2011),(Liow et al., 2017),(Nam Nguyen et al., 2011),(Wu et al., 2016),(Liow, Karim, et al., 2016). Kendiliğinden oluşan bu özellik, gelecekteki biyomedikal uygulamalarda önemli roller oynayabilir. Sıvı hidrojeller, eşsiz biyouyumlulukları, fonksiyonel yetenekleri ve sentez kolaylıklarının yanı sıra çevresel koşullara göre ağlarının (gözenek boyutları) kendi kendine ayarlanma olasılığından dolayı çok caziptir (Loh et al., 2011).

Bu sıvı hidrojellerin başlıca avantajları; organik, inorganik, ilaç, proteinler ile hücrelerin hidrojellere kolayca dahil edilebilmesi ve herhangi bir cerrahi işlem gerektirmeden canlı sistemlere enjekte edilebilir (invivo uygulamalar için) olmasıdır. Yüksek hidrofilik özelliklere sahip olduğu için hedef bölgelere enjeksiyon yolunu kullanmak (Dou et al., 2014),(Loh et al., 2007b),(Loh et al., 2007a),(Loh et al., 2008) onları hücre biyolojisinde, rejeneratif tıpta ve biyomedikal uygulamalarda çekici kılmaktadır (Barouti et al., 2016). Bu sıvı bazlı hidrojeller, potansiyel biyomedikal uygulamalarda hidrojellerin uygulanabilirliğini geliştiren besin ve atık ürün akışına izin vermek için moleküllerde iyi bir işlevselliğe (biyolojik bozunma ve biyouyumluluk gibi) sahip olmalıdır(Loh et al., 2011),(Liow et al., 2017),(Nam Nguyen et al., 2011),(Wu et al., 2016),(Liow, Karim, et al., 2016),(Loh et al., 2009).Gaudio ve çalışma arkadaşları, yüksek mannuronik aljinat hidrojelleri ve bunların in-vivo uygulamalarını bildirmiştir (Loh, Guerin, et al., 2012). Bununla birlikte, geliştirilen hidrojellerin pansuman ve termal yara iyileşmesi için yararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca enjekte edilebilir hidrojeller, fiziksel (sıvı) özellikleri, gözenek boyutlarının kendi kendine ayarlanabilmeleri ve iyi işlevsellikleri nedeniyle biyomedikal alanda büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Bu hidrojeller yumuşak dokudur, örneğin mekanik engeli en aza indirebilen, çevredeki canlı sistemlere zarar verebilen elastik malzemeler ve mükemmel hücre taşıyıcılarıdır. Son zamanlarda araştırmacılar, doku rejenerasyonu ve biyomedikal uygulamalar için mekanik ve fonksiyonel özellikleri kontrol etmek amacıyla farklı biyoaktif polimerlere sahip biyouyumlu hidrojelleri bildirmişlerdir (Sahiner & Alpaslan, 2014),(Loh, Yee, et al., 2012),(Loh, Guerin, et al., 2012),(YE et al., 2013).

KAYNAKÇA

1. Abdurrahmanoglu, S., Can, V., & Okay, O. (2009). Design of high-toughness polyacrylamide hydrogels by hydrophobic modification. *Polymer*, *50*(23), 5449–5455. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.042
2. Ahn, S. K., Kasi, R. M., Kim, S. C., Sharma, N., & Zhou, Y. (2008). Stimuli-responsive polymer gels. *Soft Matter*, *4*(6), 1151–1157. https://doi.org/10.1039/b714376a
3. Alupei, I. C., Popa, M., Hamcerencu, M., & Abadie, M. J. M. (2002). Superabsorbant hydrogels based on xanthan and poly(vinyl alcohol): 1. The study of the swelling properties. *European Polymer Journal*, *38*(11), 2313–2320. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00106-4
4. Athawale, V. D., & Lele, V. (1998). Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of it's hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, *35*(1–2), 21–27. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00138-0
5. Bakrudeen, H. B., Sudarvizhi, C., & Reddy, B. S. R. (2016). Starch nanocrystals based hydrogel: Construction, characterizations and transdermal application. *Materials Science and Engineering C*, *68*, 880–889. https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.018
6. Barouti, G., Liow, S. S., Dou, Q., Ye, H., Orione, C., Guillaume, S. M., & Loh, X. J. (2016). New Linear and Star-Shaped Thermogelling Poly([R]-3-hydroxybutyrate) Copolymers. *Chemistry - A European Journal*, *22*(30), 10501–10512. https://doi.org/10.1002/chem.201601404
7. Chaterji, S., Kwon, I. K., & Park, K. (2007). Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, *32*(8–9), 1083–1122. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.018
8. Chen, F., Tillberg, P. W., & Boyden, E. S. (2015). Expansion m icroscopy. *Science Express*, *January*, 1–8.
9. Chung, H. J., & Park, T. G. (2009). Self-assembled and nanostructured hydrogels for drug delivery and tissue engineering. *Nano Today*, *4*(5), 429–437. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.08.008
10. *D.lim*. (1960).
11. De Nooy, A. E. J., Capitani, D., Masci, G., & Crescenzi, V. (2000). Ionic polysaccharide hydrogels via the Passerini and Ugi multicomponent condensations: Synthesis, behavior and solid-state NMR characterization. *Biomacromolecules*, *1*(2), 259–267. https://doi.org/10.1021/bm005517h
12. De Nooy, A. E. J., Masci, G., & Crescenzi, V. (1999). Versatile Synthesis

of Polysaccharide Hydrogels Using the Passerini and Ugi Multicomponent Condensations. *Macromolecules*, *32*(4), 1318–1320. https://doi.org/10.1021/ma9815455

13. Dong, R., Pang, Y., Su, Y., & Zhu, X. (2015). Supramolecular hydrogels: synthesis, properties and their biomedical applications. *Biomaterials Science*, *3*(7), 937–954. https://doi.org/10.1039/c4bm00448e
14. Dou, Q. Q., Liow, S. S., Ye, E., Lakshminarayanan, R., & Loh, X. J. (2014). Biodegradable thermogelling polymers: Working towards clinical applications. *Advanced Healthcare Materials*, *3*(7), 977–988. https://doi.org/10.1002/adhm.201300627
15. Ebara, M., Kotsuchibashi, Y., Uto, K., Aoyagi, T., Kim, Y. J., Narain, R., ... & Hoffman, J. M. (2014). Smart hydrogels. In Smart biomaterials (pp. 9-65). Springer, Tokyo.
16. Hamidi, M., Azadi, A., & Rafiei, P. (2008). Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *60*(15), 1638–1649. https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.08.002
17. Hennink, W. E., De Jong, S. J., Bos, G. W., Veldhuis, T. F. J., & Van Nostrum, C. F. (2004). Biodegradable dextran hydrogels crosslinked by stereocomplex formation for the controlled release of pharmaceutical proteins. *International Journal of Pharmaceutics*, *277*(1–2), 99–104. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.02.002
18. Hennink, W. E., & van Nostrum, C. F. (2012). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *64*(SUPPL.), 223–236. https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.009
19. Hong, W., Zhao, X., Zhou, J., & Suo, Z. (2008). A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *56*(5), 1779–1793. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2007.11.010
20. Jayaramudu, T., Li, Y., Ko, H. U., Shishir, I. R., & Kim, J. (2016). Poly(acrylic acid)-Poly(vinyl alcohol) hydrogels for reconfigurable lens actuators. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, *3*(4), 375–379. https://doi.org/10.1007/s40684-016-0047-x
21. Jayaramudu, T., Raghavendra, G. M., Varaprasad, K., Raju, K. M., Sadiku, E. R., & Kim, J. (2016). 5-Fluorouracil encapsulated magnetic nanohydrogels for drug-delivery applications. *Journal of Applied Polymer Science*, *133*(37), 1–10. https://doi.org/10.1002/app.43921
22. Jayaramudu, T., Raghavendra, G. M., Varaprasad, K., Sadiku, R., & Raju, K. M. (2013). Development of novel biodegradable Au

nanocomposite hydrogels based on wheat: For inactivation of bacteria. *Carbohydrate Polymers*, *92*(2), 2193–2200. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.006

23. K. Varaprasad, 1 Y. Murali Mohan, 1* S. Ravindra, 1 N. Narayana Reddy, 1 K. Vimala, 1 K. Monika, 2 B. Sreedhar, 3 K. Mohana Raju1. (2009). Hydrogel–Silver Nanoparticle Composites: A New Generation of Antimicrobials. *Journal of Applied Polymer Science*, *116*(5), 2658–2667. https://doi.org/DOI 10.1002/app.31249
24. Kim, S. J., Park, S. J., & Kim, S. I. (2003). Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan. *Reactive and Functional Polymers*, *55*(1), 53–59. https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00214-6
25. Kishi, R., Ichijo, H., & Hirasa, O. (1993). Thermo-Responsive Devices Using Poly(vinyl methyl ether) Hydrogels. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, *4*(4), 533–537. https://doi.org/10.1177/1045389X9300400413
26. Li, J., & Mooney, D. J. (2016). Designing hydrogels for controlled drug delivery. *Nature Reviews Materials*, *1*(12). https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71
27. Lin, C. C., & Metters, A. T. (2006). Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *58*(12–13), 1379–1408. https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.004
28. Liow, S. S., Dou, Q., Kai, D., Karim, A. A., Zhang, K., Xu, F., & Loh, X. J. (2016). Thermogels: In Situ Gelling Biomaterial. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, *2*(3), 295–316. https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00515
29. Liow, S. S., Dou, Q., Kai, D., Li, Z., Sugiarto, S., Yu, C. Y. Y., Kwok, R. T. K., Chen, X., Wu, Y. L., Ong, S. T., Kizhakeyil, A., Verma, N. K., Tang, B. Z., & Loh, X. J. (2017). Long-Term Real-Time In Vivo Drug Release Monitoring with AIE Thermogelling Polymer. *Small*, *13*(7), 1–7. https://doi.org/10.1002/smll.201603404
30. Liow, S. S., Karim, A. A., & Loh, X. J. (2016). Biodegradable thermogelling polymers for biomedical applications. *MRS Bulletin*, *41*(7), 557–564. https://doi.org/10.1557/mrs.2016.139
31. Liu, Y., Vrana, N. E., Cahill, P. A., & McGuinness, G. B. (2009). Physically crosslinked composite hydrogels of PVA with natural macromolecules: Structure, mechanical properties, and endothelial cell compatibility. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B*

Applied Biomaterials, *90 B*(2), 492–502. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31310

32. Loh, X. J., & Applications, F. B. (n.d.). *Series in BioEngineering In-Situ Gelling Polymers*.
33. Loh, X. J., Goh, S. H., & Jun, L. (2009). Biodegradable thermogelling poly[(R)-3-hydroxybutyrate]-based block copolymers: Micellization, gelation, and cytotoxicity and cell culture studies. *Journal of Physical Chemistry B*, *113*(35), 11822–11830. https://doi.org/10.1021/jp903984r
34. Loh, X. J., Goh, S. H., & Li, J. (2007a). Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ethylene glycol), and poly(propylene glycol). *Biomaterials*, *28*(28), 4113–4123. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.05.016
35. Loh, X. J., Goh, S. H., & Li, J. (2007b). New biodegradable thermogelling copolymers having very low gelation concentrations. *Biomacromolecules*, *8*(2), 585–593. https://doi.org/10.1021/bm0607933
36. Loh, X. J., Guerin, W., & Guillaume, S. M. (2012). Sustained delivery of doxorubicin from thermogelling poly(PEG/PPG/PTMC urethane)s for effective eradication of cancer cells. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(39), 21249–21256. https://doi.org/10.1039/c2jm33777k
37. Loh, X. J., Nam Nguyen, V. P., Kuo, N., & Li, J. (2011). Encapsulation of basic fibroblast growth factor in thermogelling copolymers preserves its bioactivity. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(7), 2246–2254. https://doi.org/10.1039/c0jm03051a
38. Loh, X. J., Tan, Y. X., Li, Z., Teo, L. S., Goh, S. H., & Li, J. (2008). Biodegradable thermogelling poly(ester urethane)s consisting of poly(lactic acid) - Thermodynamics of micellization and hydrolytic degradation. *Biomaterials*, *29*(14), 2164–2172. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.016
39. Loh, X. J., Yee, B. J. H., & Chia, F. S. (2012). Sustained delivery of paclitaxel using thermogelling poly(PEG/PPG/PCL urethane)s for enhanced toxicity against cancer cells. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, *100 A*(10), 2686–2694. https://doi.org/10.1002/jbm.a.34198
40. Nam Nguyen, V. P., Kuo, N., & Loh, X. J. (2011). New biocompatible thermogelling copolymers containing ethylene-butylene segments exhibiting very low gelation concentrations. *Soft Matter*, *7*(5), 2150–2159. https://doi.org/10.1039/c0sm00764a
41. Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., & Ichikawa, H. (2000).

Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *50*(1), 27–46. https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4

42. Peppas, Nikolaos A;, & Hassan, C. M. (2000). Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing / thawing methods. *Advances in Polymer Science*, *153*, 37–65.
43. Peppas, Nikolaos A., & Khare, A. R. (1993). Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *11*(1–2), 1–35. https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90025-Y
44. Plieva, F. M., Karlsson, M., Aguilar, M. R., Gomez, D., Mikhalovsky, S., Galaev, I. Y., & Mattiasson, B. (2006). Pore structure of macroporous monolithic cryogels prepared from poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, *100*(2), 1057–1066. https://doi.org/10.1002/app.23200
45. Sahiner, N., & Alpaslan, D. (2014). Metal-ion-containing ionic liquid hydrogels and their application to hydrogen production. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*(9), 1–10. https://doi.org/10.1002/app.40183
46. Said, H. M., Alla, S. G. A., & El-Naggar, A. W. M. (2004). Synthesis and characterization of novel gels based on carboxymethyl cellulose/acrylic acid prepared by electron beam irradiation. *Reactive and Functional Polymers*, *61*(3), 397–404. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.07.002
47. Schulze, J., Hendrikx, S., Schulz-Siegmund, M., & Aigner, A. (2016). Microparticulate poly(vinyl alcohol) hydrogel formulations for embedding and controlled release of polyethylenimine (PEI)-based nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, *45*, 210–222. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.08.056
48. Slaughter, B. V., Khurshid, S. S., Fisher, O. Z., Khademhosseini, A., & Peppas, N. A. (2009). Hydrogels in regenerative medicine. *Advanced Materials*, *21*(32–33), 3307–3329. https://doi.org/10.1002/adma.200802106
49. Sperinde, J. J., & Griffith, L. G. (1997). Synthesis and characterization of enzymatically-cross-linked poly(ethylene glycol) hydrogels. *Macromolecules*, *30*(18), 5255–5264. https://doi.org/10.1021/ma970345a
50. Suzuki, M., & Hirasa, O. (1993). An approach to artificial muscle using polymer gels formed by micro-phase separation. *Advances in Polymer*

Science, *110*, 241–261. https://doi.org/10.1007/bfb0021135
51. Takigami, M., Amada, H., Nagasawa, N., Yagi, T., Kasahara, T., Takigami, S., & Tamada, M. (2007). Preparation and Properties of CMC Gel. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, *32*(3), 713–716. https://doi.org/10.14723/tmrsj.32.713
52. Tsuji, H. (2005). Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromolecular Bioscience*, *5*(7), 569–597. https://doi.org/10.1002/mabi.200500062
53. Tsuji, H., Ikada, Y., Horii, F., Nakagawa, M., Odani, H., & Kitamaru, R. (1992). Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 7. Phase Structure of the Stereocomplex Crystallized from a Dilute Acetonitrile Solution As Studied by High-Resolution Solid-State 13C NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, *25*(16), 4114–4118. https://doi.org/10.1021/ma00042a011
54. Ulijn, R. V., Bibi, N., Jayawarna, V., Thornton, P. D., Todd, S. J., Mart, R. J., Smith, A. M., & Gough, J. E. (2007). Bioresponsive hydrogels. *Materials Today*, *10*(4), 40–48. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70049-4
55. Wu, Y. L., Wang, H., Qiu, Y. K., & Loh, X. J. (2016). PLA-based thermogel for the sustained delivery of chemotherapeutics in a mouse model of hepatocellular carcinoma. *RSC Advances*, *6*(50), 44506–44513. https://doi.org/10.1039/c6ra08022g
56. Xu, X., Shen, Y., Wang, W., Sun, C., Li, C., Xiong, Y., & Tu, J. (2014). Preparation and in vitro characterization of thermosensitive and mucoadhesive hydrogels for nasal delivery of phenylephrine hydrochloride. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *88*(3), 998–1004. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2014.08.015
57. YE, E. Y., DEEN, G. R., & LOH, X. J. (2013). Thermogelling Copolymers for Medical Applications. *Journal of Molecular and Engineering Materials*, *01*(02), 1330002. https://doi.org/10.1142/s2251237313300027
58. Yuan, N., Xu, L., Zhang, L., Ye, H., Zhao, J., Liu, Z., & Rong, J. (2016). Superior hybrid hydrogels of polyacrylamide enhanced by bacterial cellulose nanofiber clusters. *Materials Science and Engineering C*, *67*, 221–230. https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.04.074
59. Yuk, H., Lin, S., Ma, C., Takaffoli, M., Fang, N. X., & Zhao, X. (2017). Hydraulic hydrogel actuators and robots optically and sonically camouflaged in water. *Nature Communications*, *8*.

https://doi.org/10.1038/ncomms14230
60. Yun, S. H. (2017). *Patent : LIGHT-GUIDING HYDROGEL DEVICES FOR CELL-BASED SENSING AND THERAPY*. *2*(12).
61. Zhai, M., Yoshii, F., Kume, T., & Hashim, K. (2002). Syntheses of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation. *Carbohydrate Polymers*, *50*(3), 295–303. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00031-0
62. Zhang, J., Xie, R., Zhang, S. B., Cheng, C. J., Ju, X. J., & Chu, L. Y. (2009). Rapid pH/temperature-responsive cationic hydrogels with dual stimuli-sensitive grafted side chains. *Polymer*, *50*(11), 2516–2525. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.044
63. Zhao, L., Mitomo, H., Zhai, M., Yoshii, F., Nagasawa, N., & Kume, T. (2003). Synthesis of antibacterial PVA/CM-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation. *Carbohydrate Polymers*, *53*(4), 439–446. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00103-6
64. Zhao, Q. S., Ji, Q. X., Xing, K., Li, X. Y., Liu, C. S., & Chen, X. G. (2009). Preparation and characteristics of novel porous hydrogel films based on chitosan and glycerophosphate. *Carbohydrate Polymers*, *76*(3), 410–416. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.020
65. Zhao, X. (2014). Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: Building dissipation into stretchy networks. *Soft Matter*, *10*(5), 672–687. https://doi.org/10.1039/c3sm52272e

ADSORPSİYON KİNETİĞİNE VE MODELLERİNE GENEL BİR BAKIŞ

Dr. Nilgün Onursal

Siirt Üniversitesi Eğitim Fakültesi, ORCID: 0000 0002 2460 6475

Giriş

Gelişen sanayi, dünyada üretimi artırarak hem hayatı kolaylaştırmakta hem de çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bunun en iyi örneklerinden biri,kullanılan ağır metaller ve bunların doğa üzerindeki etkisidir. Bu ağır metaller yaşamsal alanlar olan toprak, su ve havada gereğinden fazla olunca doğa kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri olmuştur. Ağır metaller bu yolla ve besin zinciri aracılığı ile doğrudan canlılara nüfuz ederek yaşamlarını tehdit etmektedir. Bu durumun daha vahim hal almaması için çeşitli önlemler alınmakta ve çalışmalar yapılmaktadır. Bu önlemlerden biri de arıtma yöntemleridir. Bilim insanları arıtma sistemlerini geliştirerek canlıların sağlığını ve yaşam şartlarını iyileştirmeye çalışmaktadırlar. Ve doğadaki sürdürülebilirliği korumaya çalışmaktadırlar. Bu çalışmalarda genellikle toksik maddelerden insanların zarar görmemeleri hedeflenmektedir. Toksik metallerin sulu çözeltilerden giderimi için birçok farklı yöntem vardır. Bunlardan bazıları;

Elektroliz, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, osmoz-ters osmoz ve adsorpsiyondur. Bunlar içerisinde en çok tercih edilen adsorpsiyondur. Çünkü adsorpsiyon düşük maliyetli ve kolay uygulanabilmektedir [1]. Bunun dışında adsorpsiyonun ekoloji açısından da çok önemli rolü vardır. Çünkü hidrosfer ile jeosfer arasındaki alışverişi düzenlediği gibi, ekosistemlerdeki maddelerin taşınımını açıklar ve enzimatik süreçler ile iyonik değişim gibi diğer önemli süreçleri tetiklemektedir[2].

Elektroliz:

Elektrik akımının yardımı ile bir sıvı içerisinde çözünen kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemidir. Bu işlem maddenin elektron alıp vermesinden kaynaklanmaktadır. 1800 yılında Alessandro Volta tarafından icat edilen elektrik pili, diğer bilim adamları olan William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle tarafından üreteç olarak kullanılıp suyun elektrolizi deneyi gerçekleştirilmiştir. Bunun akabinde Groothuss, elektrolitin kimyasal ayrıştırma gücüne dayanarak elektrik üretebilen çözelti olduğu teorisi açıklandı. Aslında elektroliz olayını açıklayan ve formülünü bulan ilk bilim insanı Faraday'dir. Çünkü, elektrolit, elektroliz, anot, katot kavramlarını literatüre kazandıran Faraday'dır. Bunun yanı sıra elektroliz olayı boyunca oluşan kimyasal değişimin o devreden geçen elektrik miktarına bağlı olduğunu ifade etmiştir [3].

Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu:

Bir çözelti içerisindeki bir ya da daha çok bileşeni, bu çözeltiye uygun olan bir başka çözelti içerisinde bulunan bir çözücü ile temas ettirerek, çözeltiden uzaklaştırma işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak ifade edilir [4].

Osmoz:

Osmoz ifadesi çözücü maddelerin az yoğun ortamdan çok yoğun ortama geçerken, seçici geçirgen (yarı geçirgen) bir zardan enerji harcamadan geçişi şeklinde açıklanmaktadır [5].

Ters osmoz:

Ters osmoz olayı, yüksek basınca ve yarı geçirgen olan zarlara bağlı olarak, atık sulardaki kirleticileri uzaklaştırmak olarak tanımlanabilir. Bu olay temelde derişikleştirme olayı olup, genellikle derişikleştirilen ürünün tekrar kullanılması durumunda tercih edilmektedir [6].

Adsorpsiyon; likit veya katıdaki ara yüzeyin konsantrasyonundaki değişim miktarına verilen addır. Konsantrasyonda oluşan farklılık artma göstermiş ise bu pozitif adsorpsiyon, azalma göstermiş ise buna negatif adsorpsiyon denmektedir. Üç çeşit adsorpsiyon vardır. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur.

Fiziksel Adsorpsiyon:

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan ile adsorplayıcının molekülleri arasındaki kuvvet zayıf Van der Waals kuvvetidir.Bu iki molekül arasında hem elektron alışverişi hem de elektron paylaşımının olup olmadığı adsorpsiyon çeşididir [7]. Fiziksel adsorpsiyonda, karışımda bulunan bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılması durumunda adsorplayıcının gözenek büyüklüğünü, yüzey alanını, gözeneklerin dağılımını tespit etmede ve de heterojen katalizli reaksiyonlarda önemli bir yer tutmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı düşük olduğundan, birçok gazda sıvılaşma seviyesindedir. Bu tür adsorpsiyon olayında, adsorplanan tabaka birden fazla molekül kalınlığı oluşturabilmektedir [8].

Kimyasal Adsorpsiyon:

Kimyasal adsorpsiyon olayında, aktif olan merkezlerde fiziksel adsorpsiyondaki gibi Van der Waals kuvvetleri değil, buna göre çok daha kuvvetli kabul edilen kovalent veya iyonik bağlar ile bağlanma durumu mevcuttur. Bu bağlanma esnasında adsorplayıcının yüzeyinde tekli tabaka oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon olayında kimyasal tepkiler söz konusu olduğundan ve aktif merkezde bulunan moleküllerin kimyasal yapıları değişime uğradığından olay tersinmez olarak gerçekleşmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi yüksek olduğundan adsorpsiyon verimi sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon olayında belirli seviyedeki aktivasyon enerjisini aşmak gerektiğinden süreç fiziksel adsorpsiyona nazaran daha yavaş ilerlemektedir [9].

İyonik Adsorpsiyon:

İyonik adsorpsiyon olayı, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etki etmesi sonucu, yüzeyde mevcut olan yüklü bölgelere iyonik özellikler taşıyan adsorplananın o yüzeye tutunması olarak ifade edilebilir. Burada önemli unsurlardan birisi de adsorplayıcı ile adsorplananın moleküler büyüklüğü ile iyonik güçleridir. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon arasında ayırım yapmak söz konusu değildir. Çünkü üç olay hem aynı anda hem de peşpeşe görülebilir [6].

Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Uygulamaları:

Biyosorpsiyon olayı metal iyonlarının sulu çözeltilerden biyokütle tarafından alınarak bertaraf edilmesidir. Metallerin biyolojik adsorpsiyonu (biyosorpsiyon) genellikle, adsorpsiyon kompleksiyon, mikro çökelme ve iyon değiştirme olaylarına dayanmakta ve tersinir bir olaydır [7].

Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinde amaç, adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki temas süresini

belirlemektir. Aynı zamanda adsorpsiyonun hangi basamaklarda gerçekleştiğini de göstermektedir.

Adsorpsiyon kinetiğinin tanımı: Adsorpsiyon olayının ilk anından, denge anına kadar olan süreç, adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılır. Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon mekanizmasını anlamamızda kilit rol oynar. Adsorpsiyonun kısa süreli olması, adsorplama kapasitesine kısa sürede ulaşıldığının bir göstergesidir. Buda, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki afinite denilen ilginin yüksek olduğunu gösterir. Bundan, eğer denge süresinin afinite ile ters orantılı olduğu sonucu çıkarılabilir. Adsorplayıcı yüzeyinde fonksiyonel bölge denilen, adsorpsiyonun oluştuğu özel alanlar vardır. Fonksiyonel bölgenin birim yüzeydeki sayısının çokluğu, adsorplayıcı ile temas olasılığını artırır. Çünkü çarpışma olasılığı artacaktır [10]. Bu durum afinitenin sebeplerinden biri olabilir. Ancak yeterli değildir. Adsorplayıcının adsorplananı yüzeye bağlaması için benzer nevi etkileşime girmesi gerekir. Kimya biliminde basit ancak çok yararlı olan bir söz vardır: ‘Benzer, benzeri çözer’. Yani polar çözücüler polar maddeleri; apolar çözücüler, apolar maddeleri çözer. Benzer bir mantıkla, polar fonksiyonel bölgelere sahip adsorplayıcılar, polar maddeleri; buna karşın apolar fonksiyonel bölgelere sahip adsorplayıcılar, apolar maddeleri bağlayarak, yüzeye bağlanmalarını sağlar. Eğer ortamda birden fazla

adsorplanan madde adayı varsa; adsorplayıcı madde kendi polaritesine en yakın maddeyi en çok ve en kısa zaman diliminde adsorplar. Görüldüğü gibi adsorpsiyon kinetiği ile adsorpsiyonun doğası arasında sıkı sıkıya bir bağ vardır.

Kinetik modeller zamana bağlı olarak genellikle aşağıda verilen modellere uygulanmaktadır.

1. Pseudo First kinetik Denklem (yalancı- birinci dereceli kinetik denklem)
2. Pseudo Second Derece Kinetik Denklem (yalancı- ikinci dereceli kinetik denklem
3. Elovich Kinetik Denklemi
4. Weber-Morris Kinetik Denklemi [11].

Pseudo – First Order Modeli:

İsveçli kimyager Sten Lagergren tarafından önerilmiştir. Lagergren modeli olarak bilinen model, nonlineerdir. Birinci dereceli kinetik model aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanmaktadır. Lagergren modeli şöyle ifade edilebilir [12].

$q_t = k_1(q_m - q_t)$ dt'dir. (1)

Ho, t=0 ve t=t koşullarında yalancı-birinci dereceli kinetik denklem adını verdiği denklemi şöyle ifade etmiştir:

$$q_t = q_e(1 - e^{k_1 t}) \quad (2)$$

Eşitlik (2) doğrusal olmayan üstel bir denklemdir. Şayet,eşitliğiniki kısmının da doğal logaritması alınırsa eşitlik (3) te verilen doğrusal formu elde edilir.

$$ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad (3)$$

Burada;

q_e : Dengedeyken adsorplanan madde miktarını (mgg^{-1})

q_t : t zamandaadsorplanan madde miktarını (mgg^{-1})

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabitini ($1dk^{-1}$)

t; Temas süresini ifade etmektedir. [13-14].

t'ye karşı log (q_e-q_t) grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi bize k_1 sabitini, kayması ise bize log q_e'yi verir. Kaymanın antilogaritması alınırsa q_e sabiti elde edilir [15].

Pseudo - Second Order Modeli:

Ho, nonlineer olan denklemin lineer halini, her iki tarafın logaritmasını alarak elde etmiştir.

Denklem şöyle ifade edilebilir:

$$q_t = (q_m - q_t)^2 dt \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + (\frac{1}{q_e})\, t \qquad (5)$$

Eğimin çarpmaya göre tersi q_e miktarını vermektedir.

$$m^2 = \frac{1}{q_e^2} \quad \text{ve} \quad n = \frac{1}{k_2 q_e^2} \qquad (6)$$

Bu formüllerde gerekli düzenlemeler yapıldığında;

$$k_2 = \frac{m^2}{n} \text{ elde edilir} \qquad (7)$$

Burada

qe (mgg^{-1}): Denge adsorpsiyon kapasitesini ifade ederken,

qt (mgg^{-1}): t zamanda birim adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarını ifade ederken,

k^2 ($gmg^{-1}dk^{-1}$) : ikinci dereceli hız sabitini anlatmaktadır.

Pseudo second order kinetik modeli, hızı sınırlayan adımın adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki etkileşimin kimyasal adsorpsiyon olabileceğini ifade etmektedir

Burada sorpsiyon kapasitesinin, sorbent üzerinde yer alan aktif alanların sayısı ile orantılı olabileceği varsayımına dayanır [16].

Pseudo second order ve pseudo first order kinetik modellerinde adsorpsiyonun hızını basamak olarak belirleyen temel öge, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki elektron paylaşımıdır. Ya da elektron değiştirme sonucu bağların yeniden şekillenmesidir. Bu da kimyasal adsorpsiyon olarak kabul edilmektedir[11].

Elovich Kinetik Modeli:

Bu modelde temel varsayım aktivasyon enerjisi üzerine yapılmıştır. Bu enerji adsorpsiyon süresinin artmasıyla artmaktadır ve adsorplayıcının yüzeyi heterojendir. Elovich modeli, kesin fiziksel anlamları olmayan ampirik bir model olarak kabul edilmektedir. Genellikle bu model gazın katı üzerine kimyasal adsorpsiyonu modellemek için kullanılmaktadır [17]. Denklem aşağıdaki biçimde ifade edilmektedir[18].

$$q_t = \frac{1}{\beta}(ln\alpha\beta)\frac{1}{\beta} lnt \qquad (8)$$

Burada ;

q_t, t süresi sonunda adsorplanan miktarı;

α; Başlangıçtaki adsorpsiyon hızını ($mgg^{-1}dk^{-1}$)

β; Desorpsiyon hız sabitini (gmg^{-1}) ifade etmektedir.

q_t'ye karşı lnt'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden β değeri, kayma değerinden de α değeri hesaplanmaktadır.

Weber-Morris Kinetik Modeli:

Dahili difüzyon modeli olarak bilinen bu model, içinde adsorbat difüzyonunun olduğunu varsaymaktadır. Partikül içi difüzyon modeli ile difüzyon katsayısı aşağıda verildiği şekildedir [19].

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \qquad (9)$$

Burada;

C; sınır tabakasının kalınlığını

k_i; Parçacık içi difüzyonun oranını ($mgg^{-1}dk^{-1/2}$)

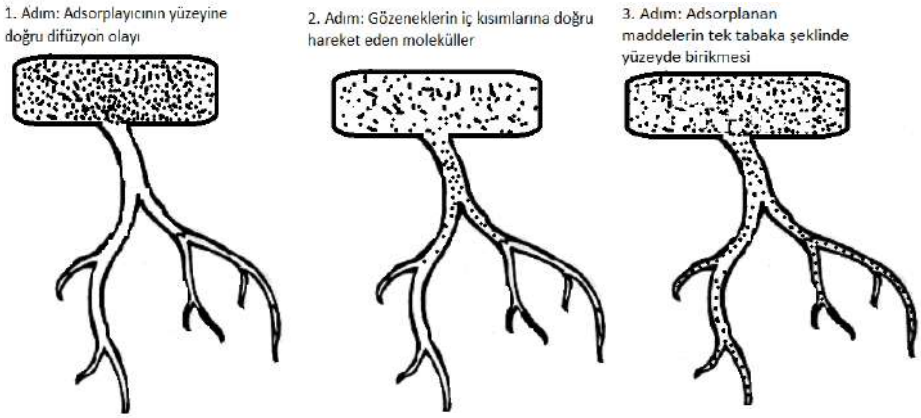
q^t; t anında adsorplanan maddenin miktarını (mgg^{-1}) ve

√t; Adsorpsiyonun yarı zamanı ($dk^{1/2}$) değerlerini ifade etmektedir.

Grafikte √t'ye karşı q_t'nin geçirilmesi ile bulunan doğrunun eğiminden k_i değeri, kayma değerinden ise C değeri bulunmaktadır.

Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorplayıcı, adsorplayacağı maddeyi üç adımda adsorplayabilmektedir. Bunlardan birinci adımda moleküller tarafından yüzeye difüzyon olayı gerçekleşmekte, ikinci adımda ise, adsorplayıcının gözeneklerinin iç kısmına doğru hareket etmekteler, üçüncü adımda ise adsorplayıcının yüzeyinde tek tabaka halinde tutunmaktalar. Bunu açıklayan şema aşağıda verilmiştir [20].



Adsorpsiyona etki eden faktörler:

Adsorpsiyona etki eden en önemli faktörler ifade edilecek olunursa, adsorplayan ile adsorplayıcının yapısı, sıcaklık, temas süresi, yüzey etkileşimi, pH seviyesi ve adsorplayıcının gözenek hacmidir.

Yüzey etkileşimi

Adsorpsiyon olayı aslında doğrudan yüzey ile ilişkili bir olaydır. Bu yüzden adsorpsiyonun miktarı maksimum özgül yüzey alanına bağlıdır ve bu alan ile orantılı olarak değişmektedir. Özgül yüzey alanı ifadesi, adsorplayıcının toplam alanı içerisinden adsorpsiyon için kullanılan kısmıdır. Adsorplayıcının tanecik boyutu küçük, yüzey alanı geniş ve gözenek çapı büyük olduğunda adsorpsiyon artmaktadır [21].

Adsorplananın (Adsorbatın)ve Adsorplayıcının (Adsorbentin) yapısal etkisi

Adsorpsiyonun dengesini kontrol eden faktör, sıvı içerisinde çözünen maddenin çözünürlüğüdür. Bunun dışında genellikle çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasındaki ilişki terstir. Hidrofilik (suda çözünebilen) madde, hidrofobik (az çözünen) olan maddeye oranla daha az adsorplanmaktadır. Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir yapıda molekülün büyüklüğüdür. Çünkü adsorplayıcının gözenek boyutuna uygun olan moleküller çok daha iyi adsorplanmaktadırlar [21].

pH'ın etkisi

Ortamın pH'sı adsorpsiyonu etkileyen önemli etkenlerdin biridir. Genelde adsorplayıcıların yüzeyi negatif olur, bu nedenle pozitif yüklü olan katyonları kolaylıkla yüzeylerinde biriktirebilirler. Açıkçası pozitif yük ile negatif yük arasında bir elektrostatik çekim söz konusudur. Ayrıca asitliği belirlemek için de pH ölçümü veya titrasyon asitliği analizleri kullanılmaktadır [22-23].

Çözeltinin pH'sının artması sonucu adsorplanan miktarı da genellikle artarken bazı durumlarda ise azalabilmektedir. Bunun olmasının gerekçesi, çözeltideki adsorplanan ile adsorplayıcının yüzey atomlarının ya da moleküllerinin pH değişimi sonuncu oluşan yeni iyonlarla etkileşime girmesidir[24]. Adsorpsiyon çalışması esnasında yüzeyin (+) veya (-) olması oldukça önemlidir. Çünkü Yüzeyin yükünün ne olduğunu tespit etmek için adsorplayıcının sıfır noktası yükü (ZPC-Zero Point Charge) değeri bulunmalıdır. Bu değer ZPC'nin altında ise yük pozitif, üstünde ise yüzeyin yükü negatiftir şeklinde ifade edilmektedir.

Sıcaklık:

Adsorpsiyonda önemli parametrelerden biriside sıcaklıktır. Sıcaklık, adsorpsiyonun hangi tip olduğunu karakterize etmek açısından oldukça önemlidir. Çünkü reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olduğu ancak sıcaklık değişiminden tespit edilebilmektedir.

Aktivasyon Enerjisi (EA):

Bir reaksiyondaki aktivasyon enerji miktarı, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olacak şekilde ne oranda değiştiğini belirleyen parametredir. Burada hız sabitinin sıcaklığa bağlılığını 1889 senesinde Svante Arrhenius yaptığı deneylerin sonuçlarına göre, reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla olan ilişkisini ifade eden bir eşitlik önerdi.

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \qquad (10)$$

$$lnk = \frac{E_A}{R}\frac{1}{T} + lnA \qquad (11)$$

Şayet eşitlik (10)'nun her iki tarağının doğal logaritması alınırsa, doğrusal olan eşitlik (11) elde edilir.

Burada;

Aktivasyon enerjisini hesaplamada Arrhenius eşitliğikullanılmaktadır.

k : Reaksiyon hız sabitini

Ea : Reaksiyonun aktivasyon enerjisini, gaz sabitinin birimine bağlı olarak "calmol^{-1}" veya"Jmol^{-1}," olarak alabiliriz.

R : Gaz sabitini, "1.987 cal(mol K)$^{-1}$" veya "8.314 J(mol K)$^{-1}$

T : Mutlak sıcaklığı(K) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon Kinetiğinde Deneysel Yöntem

Bu çalışmada çözelti hazırlamak için yapılması gerekenler;

Örneğin; 1 dm^3 yani yaklaşık1kg sulu çözelti hazırlamak için

Mgkg^{-1} =mgdm^{-3} alınabilir.Pb (NO3)2 = 331,2 gmol^{-1} (kurşun nitratın ağırlığı)

Pb= 207,2 gmol $^{-1}$ (kurşunun ağırlığı)

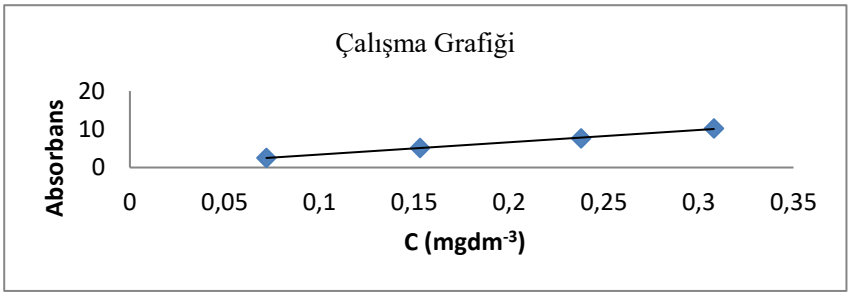
10.000 ppm çözelti hazırlamak için (yani 10.000 mgdm^{-3}) 10 gdm-3 alınarak

331,2 gmol^{-1} 207,2 gmol^{-1}

X 10

X= 331,2.10/207,2 = 15,98456 16 g alınıp 1dm^3'e tamamlanır. Bu şekilde hesaplama yapılabilir. Aşağıda bir çalışma grafiği örneği verilmiştir [11].

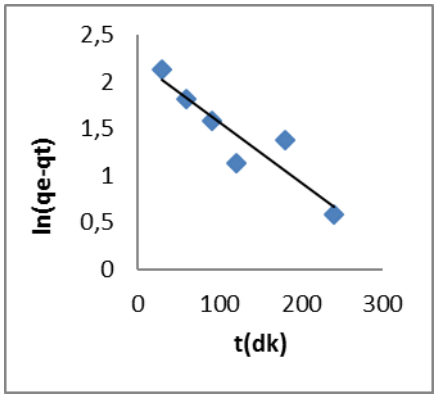
Daha sonra çalışma eğrisi elde edilmelidir. Çalışma grafiğini oluşturma nedeni, bilimin ölçüm esasına dayanmasındandır. Bir ölçümü gerçekleştirebilmek için kıyaslama yapılabilecek standart gereklidir. İşte çalışma grafiği bu standardı temsil etmektedir.



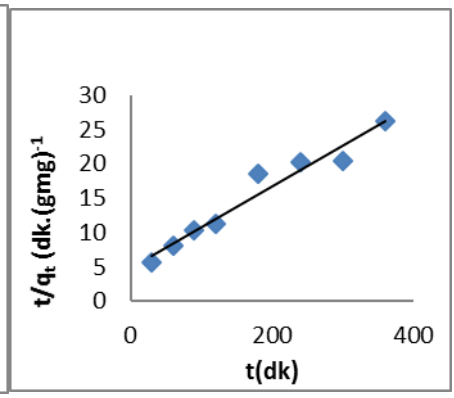
Şekil 1. Çalışma grafiği örneği

Deneysel Yöntemin Uygulanması:

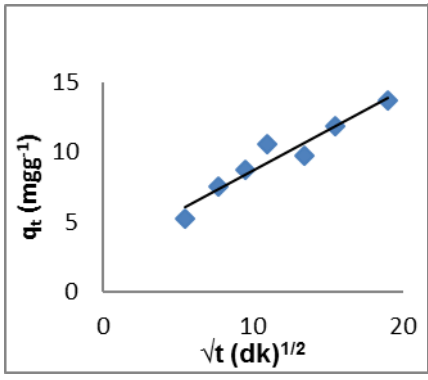
1. İlk önce çözeltiye bırakılacak madde miktarları her deney kabı için eşit olacak şekilde tartılır.
2. Hazırlanan çözeltiden uygun oranlarda stoklar hazırlanır.
3. Isıtıcılı çalkalayıcı ayarlanıp çalışma sıcaklığına ulaşması sağlanır.
4. Çözelti konulan erlenmayer kaplar ısıtıcılı çalkalayıcıya konulur.
5. Kaplardaki çözeltilerin çalkalayıcıdaki suyun sıcaklığıyla termal dengeye gelmesi beklenir.
6. Termal denge sağlandıktan sonra, 1 numaralı kabaönceden tartılarak hazırlanan adsorplayıcı erlenmayerlerin içerisine eklenir. Bu arada hemen çalkalayıcı çalıştırılıp deney başlatılır.
7. Sırası gelen her deney kabı için, son deney kabına kadar aynı prosedür tekrarlanır.
8. Daha önceden belirlenmiş, süresi dolan kaplar sırayla çalkalayıcıdan alınır.
9. Alınan her kap falkon tüplere alınıp santrifüj edilir. Böylece o kap için deney sonlandırılmış olur.
10. Falkon tüpteki numuneler analize hazırlanmış olur.
11. Cihazda okunan değerlerden veri tablosu oluşturularak istenen grafikler oluşturulur. Bunlardan en çok kullanılanların örnek tablo ve grafikleri aşağıdaki şekildedir.



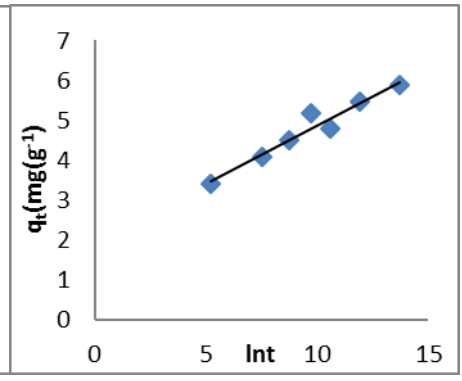
Şekil 2. Pseudo First Order grafiği.



Şekil 3. Pseudo Second Order grafiği



Şekil 4. Weber-Morris grafiği.



Şekil 5. Elovich grafiği.

SONUÇLAR

Deneylerden elde edilen veriler, farklı kinetik modellere uygulanarak, adsorpsiyonun hızını, adsorpsiyon modelini, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki etkileşimin kimyasal veya fiziksel olduğu hakkında tahmini bilgileri kullanarak inceleme olanağı sağlamaktadır [25].

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği sistemler iyi tasarlanarak, adsorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyon kinetiğinin iyi anlaşılması gerekmektedir. Çünkü kinetik modeller hem adsorpsiyon süresini belirlemede hem de mekanizmasını belirlemede kullanılan eşitliklerdir.

Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının ve süresinin adsorbanın fiziksel, kimyasal, sıcaklık, karıştırma hız ve pH gibi parametrelere bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Kinetik modeller sayesinde adsorpsiyon sürecini kontrol eden aşamanın belirlenmesi mümkün olmaktadır. Bunun dışında adsorplanacak maddenin giderimi için gerekli olan süre ile adsorbanın verimini tespit etmek için de adsorpsiyon hız sabitinin belirlenmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak yapılması planlanan adsorpsiyon işleminde, adsorplayıcının ekonomik, doğal kaynaklardan elde edilmesi mümkün olan ve yeterli miktarda bulunması gereken tercih edilmelidir.

KAYNAKÇA

1. Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. (2021). Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarınınUzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar. *AKÜ FEMÜBİD 22* , 45-56.
2. Zeybek, Z. (2019). Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar ile Giderimi. *Konya Teknik Üniversitesi Lisanüstü Eğitim Enstitüsü*. Konya: Konya Teknik Üniversitesi .
3. Köseoğlu, E. (2013). Suyun elektrolizinden hidrojen gazı üretimi için yeni bir yöntem geliştirilmesi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi.
4. Mutlu, S. F. (2019). *KM-482-2a - Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu*. Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü. adresinden alındı
5. Kırmızı, S. (2021, Haziran). Elektrodiyaliz Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü*.
6. Kıvanç, B. (2011, Şubat). Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
7. Hamutoğlu, R. D. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi 69 (4), 235-253.
8. Kaya, R. H. (2011, Ocak). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon
9. Yöntemiyle N (II)`nin Giderimi. Eskişehir Osmangazi
10. Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
11. Onay, M. (2012, Aralık). Sabit Yataklı Kolonda Boya Adsorpsiyonu Uygulamaları ve Modelleme Çalışmaları. *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
12. Onursal, N. P. (2007). Gazların difüzyonu ve küresel ısınmaya etkisi . *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Yüksek lisans tezi*. Van: Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
13. Onursal, N. (2019, Şubat). Bazı ağır metal iyonlarının doğal ve modifiye edilmiş kil mineralleri (Siirt/Kurtalan) üzerindeki adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. *Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Doktora tezi*. Van: Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
14. Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, 24, 1-39.
15. Onursal, N., Dal, M. C., Kul, A. R., & Yavuz, Ö. (2020/6/5). Cu(II) İyonlarının Doğal Karışık Tipteki Kil İle Sulu Ortamdan

Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 85-103.

16. İleri, B. (2019). Ultrases Prosesi ile Modifiye Edilen Uçucu Kül KullanılarakMetil Kırmızısı Boyasının Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi. *DEU FMD 21(61),*, 25-40.
17. Onursal, N. (2022). Removal of Ni (II) Ions from Aqueous Solutions with Siirt Koçpınar Mixed Type Clay (SKMTC) Investigation of Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Parameters. *Desalination and Water Treatment*, doi: 10.5004/dwt.2022.28910.
18. Onursal, N. D. (2021). Altı Tip Yalancı- İkinci Dereceli (Ho – Mckay) Kinetik Denkleminin Malahit Yeşilinin Siirt Kurtalan/ Ağaçlıpınar Kili İle Adsorpsiyonunda Karşılaştırılmalı Doğrusal Yöntemler. *International Siirt Conference on Scıentific Research Conference Proceedings Book.* Siirt.
19. Wang , J., & Guo, X. (20 January 2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials, Volume 390*, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
20. Dal, M. C., Onursal, N., Arıca, E., & Yavuz, Ö. (2021). Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Skoryası ile Cu (II) Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi . *DÜMF (Mühendislik dergisi)*, 337-346.
21. Baytar, O., Ceyhan, A. A., & Şahin, Ö. (2018). İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Kullanılarak Sulu. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi 7 (2),*, 256-267.
22. Durmaz, F. (2008). Akış Enjeksiyon – Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi İle Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Konya: Selçuk Üniversitesi.
23. Karaman, İ. (2010). Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Yüksek Lisans tezi*. Ankara: Ankara Üniversitesi.
24. Aksoy, A. (2021). Gıdalarda pH Ölçümünün Önemi. Haliç Üniversitesi *Fen Bilimleri Dergisi, 4/2*, 193-216.
25. Dal, M. (2021, Temmuz). Cu(II), Ni (II) Ve Co(II)'Nin Karacadağ Skoryası İle Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi. *Dicle Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü*. Dicle Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü.

26. Tekir, O. (2006, Haziran). Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Yüksek Lisans tezi*. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.
27. Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *EJOSAT (European Journal of Science and Technology)*, 561-570, M.

FONKSİYONEL BİR BİYOPOLİMER: FUNGAL KİTOSAN

Öğr. Gör. Dr. Özden CANLI TAŞAR[1],
Dr. Öğr. Üy. Nazlı Pınar ARSLAN[2], Prof. Dr. Mesut TAŞKIN[3]

1 Erzurum Teknik Üniversitesi,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4313-5373
2 Bingöl Üniversitesi, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3951-4418
3 Atatürk Üniversitesi ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9350-9628

Giriş

Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile birlikte, bilim insanları mevcut kaynaklara alternatif yollar aramaktadır. Özellikle, sağlık ve gıda endüstrisi üzerine yapılan çalışmalar oldukça dikkat çekicidir. Farmasötik, kozmetik, biyomedikal endüstrilerinde kullanılan ve insan sağlığına zarar veren kimyasalların yerine, biyouyumlu, toksik olmayan, anti-alerjik ve biyobozunur özelliklere sahip maddeler araştırılmaktadır. Doğada yaygın olarak bulunan materyaller kullanılarak, zararlı kimyasallara karşı çevre dostu ürünlerin üretimi gerçekleştirilmektedir.

Dünyada en fazla miktarda bulunan polimerler sırasıyla selüloz ve kitindir. Selüloz ile kitin yapı olarak birbirlerine benzerlik göstermesine rağmen, selülozun içeriğinde bulunan C-2 pozisyonundaki hidroksi grubu yerine, kitinin yapısında asetamido gurubu bulunur. Bundan dolayı, kitinin yapısında azot oranı %5-8 arasında değişmektedir (Crognale et al., 2022). Bu iki makromoleküler biyopolimer, dünya üzerindeki bitkilerin ve hayvanların yapısında koruyucu etmen olarak bulunmaktadırlar (Canlı Taşar, 2015; Chatterjee et al., 2005; Honarkar & Barikani, 2009; Kaş, 1997). Kitin, deniz kabukluları, su yosunları, mantarlar, bakteriler, gibi çok çeşitli canlıların yapısına katılır(Canli et al., 2013; Chaussard & Domard, 2004; Kurita, 2006). Bununla birlikte pekçok çeşit böceğin dış kabuğunun içeriğinde kitin bulunur(Tasar, 2017; Tasar, 2014, 2017, 2018a, 2018b; Taşar, 2018; G. E. Taşar & Taşar, 2022).

Kitosan, kitinin deasetilasyonu ile elde edilir ve yapısında, β-1,4-D-glukozaminin N-asetil-D-glukozamin bulunur (Chatterjee et al., 2005; Chatterjee et al., 2008). Kitin ve kitosanın yapısı, selülozda olduğu gibi β-(1-4) bağıyla birbirlerine bağlı olan yüzlerce D-glukozdan oluşan glukana sahiptir (Islam et al., 2017). Kitin aynı zamanda bakteri ve mantarların hücre duvarlarının yapısında bulunur ve alkali uygulaması ile deasetile olarak kitosana dönüşür. Alkali uygulamasının ardından kitosan ile kovalent bağlı kompleks içerisinden glukan, sediment oluşturarak ayrılır ve kitosan süpernatant içerisinde kalır ve kitosan izole edilmiş olur (Nwe & Stevens, 2002).

Kitosan katı haldeyken şeffaf, kokusuz, tatsız ve sarımsı-beyaz renge sahip bir moleküldür. Kitinin çözünememesine karşın, kitosan zincirinde bulunan serbest amin gruplardan dolayı bu grupların, protonasyonu pH 6,0'dan büyük asetik, laktik, malik, formik asit gibi sulu organik çözeltilerde kitosan çözünebilirken; sülfürik ve fosforik asit gibi inorganik asitlerde çözünmesi sınırlıdır. Kitosanın çözünebilirliği ve aktivitesi, üretildiği kaynağa, deasetilasyon derecesine ve moleküler ağırlığına bağlıdır (Goy et al., 2009; Uçan & Mercimek, 2013; Xie, 2011).

Deniz Kabuklularından Kitosan Üretimi

Kitinin yapısında bulunan iki farklı form vardır ve bunlar α ve β kitinlerdir. Denizde yaşayan kabuklu canlıların iskeletlerinde α formunda bulunan kitin, daha az miktardaki β kitin ile birleşerek, bu canlılardaki dış iskeletin dayanıklılığını sağlamaktadır (Kurita, 2006). Kitosanın ticari üretiminde çoğunlukla denizlerde yaşayan kabuklu canlıların dış iskeletleri kullanılmaktadır. Bunlar ıstakoz, yengeç, karides, yumuşakçalar gibi hayvanlardır. Hedef kaynak, canlılar olduğu için ticari kitosan üretiminde üretim sürekliliği, coğrafik etkenler ve mevsimsel sınırlama gibi faktörler kitosan üretimini etkilemektedir.

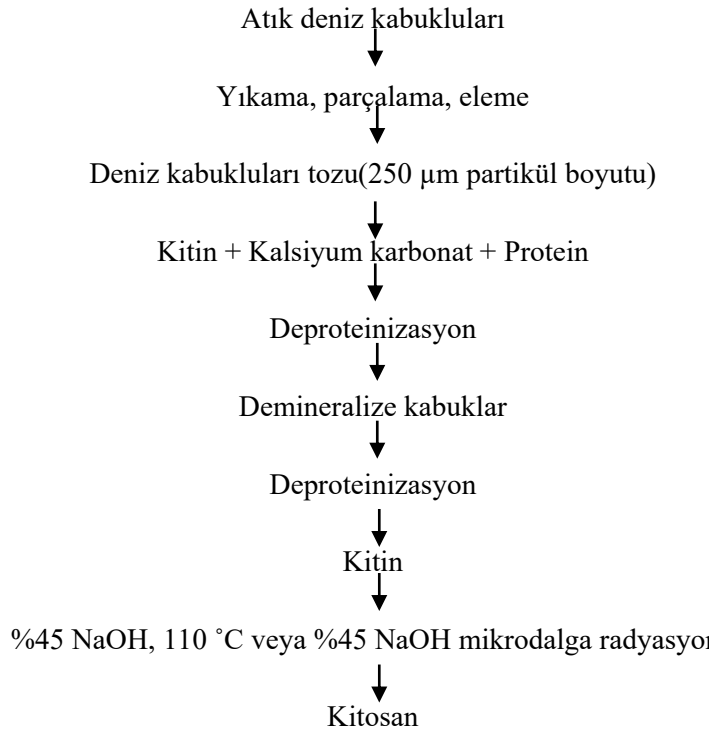
Kitin ve kitosan oligosakkaritlerinin yapısal özellikleri, biyolojik aktiviteleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmalarına rağmen, yapı ve aktivite arasındaki bağlantının tam olarak aydınlatılabilmesi için ek araştırmalara ihtiyaç vardır. Bir oligosakkarit için üretim tekniğinin şekli ve dizaynı, üretimi etkileyen en önemli faktördür. 2020-2027 yılları arasında küresel ölçekli kitin ve kitosan üretiminin 106.9×10^3 tondan 282×10^3 çıkacağı tahmin edilmektedir (Crognale et al., 2022). Spesifik enzimler kullanılarak enzimatik hidroliz, karakterizasyonu iyi bir şekilde yapılmış yapıya sahip oligosakkaritlerin elde edilmesini kolaylaştırır. Spesifik enzimlerin fonksiyonel aktivitesinin araştırılması, farklı biyolojik aktiviteler taşıyan tanımlanmış yapılara sahip oligosakkaritlerin üretimine rehberlik edebilir (Su et al., 2022).

Deniz kabuklularının kitosan üretimi amacıyla işlenmeleri sırasında gerçekleştirilen demineralizasyon, deproteinizasyon, dekolorizasyon ve deasetilasyon aşamalarının sebep olduğu çevresel kirlilik ve kimyasal proseslerden dolayı kullanılan yüksek miktarda enerji nedeniyle, yüksek maliyetli bir kitosan üretimi gerçekleştirilmektedir (Ak Kalut, 2008; Jeuniaux, 1986; Uçan & Mercimek, 2013). Bununla birlikte, kitosanın ektraksiyonunda kullanılan sodyum hidroksit ve hidroklorik asit gibi kullanılan kimyasallar, kitinin yapısında bozulmalara sebep olurken; biyolojik prosesler kullanımıyla yapılan ekstraksiyonlar sonucunda kitinin yapısında bu şekilde bozulmalar meydana gelmez (Taser et al., 2021; Younes & Rinaudo, 2015). Bu nedenle biyolojik prosesler ile gerçekleştirilen kitin ekstraksiyonu, sadece kitinin yapısını korumakla kalmaz, aynı zamanda çevre dostu bir teknik olarak değerlendirilmektedir (Yadav et al., 2019).

Karides kaynaklı deniz ürünleri atığı (üretimin yaklaşık %45'i) dış iskelet ve sefalotorakslardan oluşur. Bu tür atıklar ham maddenin ağırlığının yaklaşık %50-70'ini oluşturur ve değerli proteinler (%30-%40), kalsiyum karbonat (%30-%50) ve kitin (%20-%30) içermektedir. Bununla birlikte içeriğinde, yağlı yapıdaki bazı karotenoidler (astaksantin, astatin, kantaksantin, β-karoten ve

lutein) bulunur (Aranaz et al., 2009; Sagheer et al., 2009). Kalsiyum karbonatın çözünmesi amacıyla asit uygulaması ve ardından proteinlerin giderilmesi amacıyla alkali uygulaması gerçekleştirilir. Bu aşamada başta astaksantin olmak üzere pigmentlerin giderilmesi işlemi olan dekolorizasyon yapılır (Acosta et al., 1993).

Deniz kabuklularının işlenerek kitosan üretiminde izlenen yol aşağıda şematize edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Atık deniz kabuklularından kitin ve kitosan üretimi (Sagheer et al., 2009)

Funguslardan Kitosan Üretimi

Funguslarda, hem vejetatif hem de sporlu hücreler kitin sentezi yapabilmektedir. Nitekim, filamentöz mantarlarda hif uçları ve çapraz duvarlar gibi büyüme bölgelerinde ve mayalarda ortaya çıkan tomurcuklarda kitin birikimi oluşmaktadır. Kitin ve kitosan birikimi çoğunlukla hücre duvarının plazmalemmaya bitişik katmanlarında meydana gelir ve burada bu glukanlar hücre duvarının şeklini ve bütünlüğünü korumada temel bir rol oynar (Adams, 2004; Baker et al., 2007; Banks et al., 2005; Goldman & Vicencio, 2012).

Fungusların yapılarındaki destek görevi gören temel polisakkaritler, kitin/kitosan ve glukandır. Fungusların hücre duvarında kitin/kitosan, serbest amino glukozit ve β-glukan'a kovalent olarak bağlı olarak iki biçimde bulunur. Başlangıçta kitin ve β-glukan zincirleri, mantar hücre duvarında ayrı ayrı birikir ve bundan sonra polimerler arası bağlantıyı oluşturur. Nispeten daha hafif ekstraksiyon koşullarında kolayca parçalanmayan,dayanıklı yapıdaki kitosan ile glukanın ekstraksiyonunda, kitin-glukan arasındaki bağlantıyı kırmak amacıyla güçlü alkali muamelesi yapılmaktadır.Yüksek kalite ve miktarda kitosan üretiminin gerçekleştirilebilmesi için glukanaz, kitinaz ve amilaz enzimlerinden yararlanılabilir (Nwe et al., 2010; Nwe & Stevens, 2002).

Fungusların kullanıldığı kitosan üretiminde batık kültür (submerged culture) ve katı hal fermantasyonu (solid state fermantation) tercih edilmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen fungal biyokütle üretiminin optimizasyonu amacıyla, ortamın pH değeri, sıcaklık, inkübasyon süresi, inokülüm miktarı gibi biyokütle üretimini önemli ölçüde etkileyen faktörler kullanılmaktadır (O. C. Tasar et al., 2016). Batık kültürde optimize edilen fungal biyokütle üretimi ile kitosan üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Diğer yandan, katı hal fermantasyonu ile elde edilen biyokütlenin daha yüksek miktarlarda olduğu bilinmektedir, dolayısıyla bu teknik, kitosan üretimi için daha yüksek bir potansiyele sahiptir. Ticari kitosan üretimi atık haldeki ölmüş deniz kabuklularının kullanımı ile gerçekleşmekte iken, fungal biyokütle üretimi mevsimsel veya lokalizasyona bağlı herhangi bir kısıtlama durumu olmamasına rağmen, masraflı bir süreç olduğundan, her ne kadar çevre dostu bir üretim tekniği olsa da son aşamada alınan ürün miktarının az olması nedeniyle yaygın değildir. Bu amaçla sitrik asit üretimi gibi fungus kaynaklı biyoteknolojik üretimlerin yan ürünlerinden olan fungal biyokütlenin değerlendirilmesi ile fungal kitosan üretimi düşük maliyetli olarak gerçekleştirilebilir.*Aspergillus niger* türü funguslar ticari olarak sitrik asit üretiminde en fazla kullanılan mikroorganizmadır ve fungusun hücre duvarları bol miktarda kitosan içermektedir.

Genel olarak, mantarlardan kitosan üretimi, maya özütü, D-glikoz ve pepton gibi çeşitli bileşenler gerektirir. Son zamanlarda çalışmalar, kitosan üretimi için funguslarınyetiştirilmesinde biyolojik atıklar gibi ucuz karbon kaynaklarının kullanımına odaklanmıştır (Huq et al., 2022; Kannan et al., 2010; Tasar et al., 2016).Fungusların misel duvarlarının yapısında kitin ve glukanlar gibi polisakkaritlerle birlikte glikoproteinler vardır. *Aspergillus niger* için hücre duvarlarının %45 oranında kitin içerdiği tespit edilirken, bu oran *Penicillium notatum* için %20 olarak bildirilmiştir (Kaur & Dhillon, 2014). Özellikle *Absidia, Gongronella, Mucor, Rhizopus* gibi Zygomycetes sınıfı üyeleri yüksek oranda kitosan içerikleri ile bilinmektedir (Nwe & Stevens, 2008; Tasar et al., 2016). Kitosan asetik asit, laktik asit gibi sulu asitlerde çözünür ve çözünürlüğü

deasetilasyon derecesine (DD) ve molekül ağırlığına bağlıdır. Yüksek DD ve düşük molekül ağırlığı çözünürlüğü arttırır (Mourya et al., 2011).

Temelde fungal kitosanın ekstraksiyonu, fermantasyon işleminin ardından, fungusların hücre duvarlarına asit ve baz uygulaması ile gerçekleşir. NaOH ile alkali uygulaması ile deproteinizasyon işlemi yapılır. Elde edilen materyal çözünmeyen alkali materyal olarak adlandırılır ve yıkanıp kurutulduktan sonra tercih edilen tekniklere göre laktik asit, asetik asit veya hidroklorik asit kullanılarak değişik sıcaklıklarda fosfat giderimi işlemi gerçekleştirilir (Crognale et al., 2022; Naghdi et al., 2014; Taşar, 2015; Tasar et al., 2016). Aşağıdaki şekilde fosfatı giderilmiş olan çözünmeyen alkali materyalin 0,1 N laktik asitle muamelesi sonucunda elde edilen karışımdan pH değerinin alkali hale getirilerek kitosanın çöktürülmesi gösterilmiştir. İşlemler sırasıyla; çözünmeyen alkali materyalin laktik asitle muamele edilmesi (a), muamele sonrası pH ölçümü (b), 2 N NaOH ile pH'nın 8-10'a çıkarılması (c) ve kitosanın çöktürülmesi (d) olarak gerçekleştirilmiştir. (Şekil 2).

Şekil 2. Fungal kitosanın çöktürülmesi (Taşar, 2015)

Deniz kabuklularından elde edilen kitosanın fungal kitosanla miktar bakımından karşılaştırılması söz konusu değildir. Bu nedenle ticari kitosan üretiminde başlıca kaynak deniz kabuklularıdır. Aşağıdaki tabloda atık deniz kabukluları ile fungal kitosanın bazı özellikleri karşılaştırılmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Kitosanın üretildiği kaynaklarına göre bazı özelliklerinin karşılaştırılması(Crognale et al., 2022; Huq et al., 2022; Kannan et al., 2010; Taşar, 2015; Tasar et al., 2016)

Kitosan Kaynakları	
Atık Deniz Kabukluları	Funguslar
• Kitosan üretimi için endüstriyel olarak kabul görmüş bir yöntemdir ve piyasada ticari olarak bulunan kitosan kaynağıdır.	• Deniz kabukluları ile üretilen kitosan ile kıyaslanacak kadar bol üretimi bulunmamaktadır. Ticari üretici sayısı azdır.
• Atık kabuklar bol bulunduğundan, ticari kitosan üretiminde tercih edilen başlıca kaynaktır.	• Düşük maliyetli substratların seçimi ve katı hal fermantasyonu gibi tekniklerin kullanımı ile modüle edilebilirler
• Mevsimselve coğrafik sınırlama ve kısıtlı ham madde bulunmaktadır.	• Yılın istenen zamanında üretimi yapılabilir. İlaç ve biyoteknoloji sanayisinde kullanılan fungusların biyokütleleri değerlendirilebilir.
• Üretim süreci çevresel kirliliğe yol açar.	• Çevre dostu üretim aşamaları vardır.
• Ekstraksiyon işlemlerinde yüksek sıcaklık (100˚C) ve kuvvetli asitve alkali kullanılmaktadır.	• Ekstraksiyon işlemlerinde düşük sıcaklık ve nispeten zayıf asitler kullanılır.
• Nikel ve bakır gibi ağır metaller kitosanın yapısına geçer. Hayvansal proteinler içerdiğinden alerjiktir.	• Ağır metaller ve hayvansal kökenli alerjenik proteinler içermez.Biyobozunur ve biyouyumluluk gösterir.
• Yüksek oranda kalsiyum karbonat içeriğinden dolayı demineralizasyon işlemi gereklidir.	• Kalsiyum karbonat içermediğinden, demineralizasyon işlemi gerekmez.
• Yüksek moleküler ağırlıklı ve düşük deasetilasyon dereceli kitosan üretilir.	• Düşük moleküler ağırlıklı ve yüksek deasetilasyon dereceli kitosan üretilir.
• Anti-lipidemik ve hipokolesterolemik ajan olarak kullanılabilir.	• Anti-lipidemik ve hipokolesterolemik ajan olarak kullanıma uygun değildir.

Ticari olarak ilk fungal kitosan üretim tesisi Amerika Birleşik Devletleri menşeili Cargill firması tarafından 2005 yılında kurulmuştur. Küresel ölçekli kitosan marketinin 2022 yılında 2.55 x 10^9 milyon Amerikan dolarına ulaşacağı tahmin edilmektedir (Crognale et al., 2022). Fungal biyokütle üretimi maliyet gerektirdiği için, ilaç sanayisi veya biyoteknolojik üretimlerde kullanılan fungusların biyokütlelerinin kullanımı ile daha düşük maliyetli üretim gerçekleştirilebilir ve yaygın hale gelebilir.

Fungal Kitosanın Kullanım Alanları

Biyomedikal Uygulamalar

Biyobozunur özellikteki maddelerin tıbbi uygulamalarda kullanımları artmaktadır. İlaç taşıma sistemlerinde, doku mühendisliğinde, yara iyileştirme işlemlerinde ve gen terapisinde fungal kitosanın, deniz kabuklularından elde edilen kitosana oranla daha fazla tercih edildiği görülmektedir. Fungal kitosanın fizyolojik pH değerlerinde çözünür olması ve sahip olduğu düşük antijen özellikleri ile viral olmayan gen taşıyıcı ve potansiyel ilaç taşıyıcı olarak kullanılması üzerindeki çalışmalar ilgi çekmektedir (Duan et al., 2019; Khan et al., 2020).

Günümüzde ölümcül hastalıkların başında gelen kanserin tedavisinde, ilerleyen teknoloji ile birlikte yeni teknikler araştırılmaktadır. Özellikle kişiye özel gen terapi sistemlerinde kullanımı uygun materyallerin biyouyumlu ve biyobozunur yapıda olması gerekmektedir. Bu bağlamda, anti-kanser ilaçların kapsülleme işlemlerinde doğal bir biyopolimer olarak kullanılan kitosanın, anti-kanser ilaçların taşınması ve nano-boyutlu tutuklayıcılarla yavaş salınımlı ilaçların üretimi oldukça yaygınlaşmıştır. Doğal biyopolimerlerin toksik etkilerinin olmaması ve biyoyapışkan özelliklerinin olmaları, onları sentetik materyallerden avantajlı kılmaktadır (Bao et al., 2011; Bhunchu & Rojsitthisak, 2014).

Fungal kitosanın yapısı membran olarak kullanıma uygun olduğundan, yaraların iyileştirilmesi ve doku yenilenmesi amacıyla yara örtüsü işlemlerinde pratik ve etkili pansuman amaçlı kullanımı yaygındır(Sinno & Prakash, 2013). Yara örtüsü uygulamasında, kitosan ile pamuk içeren kumaş parçası polivinil alkol ile birlikte kompozit hidrojel membranlar oluşturularak ve diğer yöntem olan kaplanmış tekstil malzemeleri olarak, pansuman materyali olarak kullanılmaktadır. Bu örtülere antibiyotik ilavesi ile pratik kullanım sağlanmaktadır. (Crognale et al., 2022; Yu et al., 2006). Diğer yandan yapılan çalışmalar doğrultusunda, yaraların patojenik mikroorganizmalar tarafından kolaylıkla enfekte edilebilme tehlikesi olduğundan, aloe vera bitkisinin

antimikrobiyal özelliğinden faydalanılarak kitosan ile birlikte, rejeneratif tıpta yara örtüsü olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Silva et al., 2013).

Diyabet tedavisinde biyopolimerlerin kullanımından faydalanılmaktadır. İnsülinin damar içi yolla verilmesi ile ağız yoluyla alınması farklı şekillerde etki etmektedir. Ağız yoluyla alınan insülinin daha etkin olarak kullanılabilmesi amacıyla, kitosan bazlı taşıyıcıların kullanımı değerlendirilmiştir. Bu amaçla kitosan nanopartiküllerinin gastrointestinal sistemdeki ağır asidik şartlara dayanıklı olabilmesi için modifikasyonlar yapılmıştır. Midede bulunan proteolitik enzimler ve kimyasal bariyerler, gastorintestinal sistemde dışarı salınan insülinin emilimini ciddi şekilde sınırlandırmaktadır. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak bağırsak çevresinin emilim durumu daha seçici hale gelmekte ve epitel hücrelerinin bazolateral kısımlarından insülinin alımında bir bariyer oluşmaktadır. Nanopartiküller ise bu bariyerlerin aşılması ve insülinin etkin bir şekilde dağıtılmasını sağlamaktadır.Nanoboyutlu kitosan partiküllerin kullanımı ile insülinin ağız yoluyla alımı gerçekleştirilmiştir (Mukhopadhyay et al., 2012).

Gıda Endüstrisinde Kitosan Uygulamaları

Meyve sebze gibi gıdaların hasat işleminden sonra son tüketiciye ulaştırılması arasında geçen süre uzun olduğu için, ürünlerde bozulma çürüme gibi satılmalarını engelleyecek durumlar meydana gelmektedir. Dış ortama karşı savunmasız olan bu gıda maddelerinin üzerlerine, biyobozunur özellikteki kitosanın yenilebilir film yapımında kullanımı ile raf ömürlerinin uzatılması sağlanmaktadır. Bununla birlikte, et, balık ve deniz mahsülleri gibi şarküteri ürünlerinin de düşük sıcaklıklarda etkin olan mikroorganizmalar tarafından bozulmasının önlenmesi amacıyla kitosan içerikli yenilebilir film uygulamaları yapılmaktadır (Ak Kalut, 2008; Taşar, 2015; Uçan & Mercimek, 2013).

Yenilebilen film şeklindeki kaplamalar nem transferini azaltmakta, sınırlı oksijen alımı, daha az solunum, etilen üretiminin ertelenmesi, antioksidan ve antimikrobiyal ajanlar gibi fonksiyonel içerikleri taşıması gibi özellikleri nedeniyle gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır(Sagheer et al., 2009).Yapılan bir çalışmada kitosan ve kitosan/pektin içeren çoklu tabakalı paketleme tekniğinin kullanımı ile domateslerin taşınma sırasında zarar görmediği görülmüştür. Çalışmada polipropilen filmlerden oluşan paketlerle yapılan karşılaştırma sonucunda, kitosan içeren paketlerde bulunan domatesler dışındaki örneklerde kök enfeksiyonu olduğu tespit edilmiştir (Elsabee et al., 2008).

Biyoremediasyon Uygulamaları

Gıda endüstrisinde kullanılan zararlı boya maddelerinin atık sulardan adsorbsiyonunda, doğal bir polimer olan kitosandan faydalanılmaktadır. Özellikle, lipid içeren maddeleri bağlama özelliğinden dolayı çevre dostu su arıtma işlemi gerçekleştirilmektedir (Esquerdo et al., 2014).Diğer yandan, manyetik özellikli moleküller ile nanopartikül şeklinde bağlı olan kitosanın kullanımı ile, endüstriyel atıkların önemli bir bölümünü oluşturan sıvı yağların geri dönüştürülmesi sağlanmaktadır. Geleneksel yağ ayrıştırma yöntemlerine alternatif bir yöntem olarak $CoFe_2O_4$-kitosan nanopartikülleri etkin bir biyoparçalanma elde edilmektedir (Zheng & Lian, 2014).

Günümüzde enerji kaynaklarının hızla azalmasıyla alternatif enerji kaynaklarına olan talep ve ilgi artış göstermiştir. Yakıt hücreleri, iyi bir alternatif güç kaynağı olarak potansiyel uygulanabilirliği nedeniyle dikkat çekmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, uygun maliyetli ve çevre dostu bir biyopolimer olan kitosanın, elektrolitler ve elektrotlar için membran maddesi olarak kullanımı araştırılmaktadır. Bu amaçla, düşük ve orta sıcaklıkta hidrojen polimer elektrolit yakıt hücresi, doğrudan metanol yakıt hücresi, alkalin yakıt hücresi ve biyoyakıt hücresinde kitosanın membran malzemesi olarak kullanımı kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Ma & Sahai, 2013).

Atık suların rehabilitasyon sürecinde kitosandan yararlanılmaktadır. Kitosanın katyonik özelliği ile tutuklayıcı maddelerle bağlantı yaparak atık sulardan endüstriyel boyaların uzaklaştırılması amacıyla, kitosan tabanlı tutuklayıcı maddelerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin artırılması hedeflenmektedir.

Kitosan içeren jel yapısındaki maddelerin ve açil türevlerinin sahip olduğu hidrofobik gruplar sayesinde laboratuvar atıklarından olan metil turuncusunun giderildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, tekstil sanayii atık boya maddelerinden olan Brillant sarısı, azo boyaları, asidik boyalar ve krom viyolenin gideriminde kitin ve kitosandan yararlanılmaktadır (Joseph, 1994; Toshihiro et al., 1988; Yoshihide et al., 1997).

Fungal kitosan, doğal yapısı nedeniyle farmasötik, biyomedikal, gıda, atık suların rehabilitasyonu gibi pek çok farklı alanda kullanılan ve günden güne yeni kullanım alanları ortaya çıkan kıymetli bir biyopolimerdir. Gelecekte ülkemizde üretildiği takdirde katma değeri yüksek bir ürün olacağı şüphesizdir.

KAYNAKLAR

1. Acosta, N., Jimenez, C., Borau, V., & Heras, A. (1993). Extraction and characterization of chitin from crustaceans. *Biomass Bioenergy*, *5*, 145–153.
2. Adams, D. J. (2004). Fungal cell wall chitinases and glucanases. *Microbiology*, *150*, 2029–2035.
3. Ak Kalut, S. (2008). *Enhancement of Degree of Deacetylation of Chitin in Chitosan Production, (Bachelor Thesis), Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources University, Malaysia Pahang.*
4. Aranaz, I., Mengíbar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G., & Heras, Á. (2009). Functional Characterization of Chitin and Chitosan. In *Current Chemical Biology* (Vol. 3).
5. Baker, L. G., Specht, C. A., Donlin, M. J., & Lodge, J. K. (2007). Chitosan, the Deacetylated form of chitin, is necessary for cell wall integrity in Cryptococcus neoformans. *Eukaryot. Cell*, *6*, 855–867.
6. Banks, I. R., Specht, C. A., Donlin, M. J., Gerik, K. J., Levitz, S. M., & Lodge, J. K. (2005). A chitin synthase and its regulator protein are critical for chitosan production and growth of the fungal pathogen Cryptococcus neoforman. *Eukaryot. Cel.*, *4*, 1902–1912.
7. Bao, H., Oan, Y., Ping, Y., Sahoo, N. G., Wu, T., Li, L., Li, J., & Gan, L. H. (2011). Chitosan-functionalized graphene oxide as a nanocarrier for drug and gene delivery. *Small*, *7*(11), 1569–1578.
8. Bhunchu, S., & Rojsitthisak, P. (2014). Biopolymeric alginate-chitosan nanoparticles as drug delivery carriers for cancer therapy. *Pharmazie*, *69*(8), 563–570.
9. Canli, O., Tasar, G. E., & Taskin, M. (2013). Inulinase production by Geotrichum candidum OC-7 using migratory locusts as a new substrate and optimization process with Taguchi DOE. *Toxicology and Industrial Health*, *29*(8), 704–710. https://doi.org/10.1177/0748233712442737
10. Chatterjee, S. , Adhya, M. , & Guha, A. K. and C. B. P. (2005). 2005. Chitosan from Mucor rouxii: production and physico-chemical characterization. , 40, 395-400. *Process Biochemistry*, *40*, 395–400.
11. Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B.P., Guha, A. K. (2008). Enhancement of growth and chitosan production by Rhizopus oryzae in whey medium by plant growth hormones. *International Journal of Biological Macromolecules*, *42*, 120–126.
12. Chaussard, G., & Domard, A. (2004). New aspects of the extraction of chitin from squid pens. *Biomacromolecules*, *5*(2), 559–564.

13. Crognale, S., Russo, C., Petruccioli, M., & D'annibale, A. (2022). Chitosan Production by Fungi: Current State of Knowledge, Future Opportunities and Constraints. In *Fermentation* (Vol. 8, Issue 2). MDPI. https://doi.org/10.3390/fermentation8020076
14. Duan, C., Meng, X., Meng, J., Khan, M. I. H., Dai, L., Khan, A., An, X., Zhang, J., Huq, T., & Ni, Y. (2019). Chitosan as A Preservative for Fruits and Vegetables: A Review on Chemistry and Antimicrobial Properties. In *Journal of Bioresources and Bioproducts* (Vol. 4, Issue 1, pp. 11–21). KeAi Communications Co. https://doi.org/10.21967/jbb.v4i1.189
15. Elsabee, M. Z., Abdou, E. S., Nagy, K. S. A., & Eweis, M. (2008). Surface modification of polypropylene films by chitosan and chitosan/pectin multilayer. *Carbohydrate Polymers*, *71*(2), 187–195.
16. Esquerdo, V. M., Cadaval Jr., T. R. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2014). Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *424*, 7–15.
17. Goldman, D. L., & Vicencio, A. G. (2012). The chitin connection. *M Bio*, *3*(e00056-12).
18. Goy, R. C., Britto, D., & Assis, O. B. G. (2009). A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. *Ciência e Tecnologia*, *19*, 241–247.
19. Honarkar, H., & Barikani, M. (2009). Applications of biopolymers I: chitosan. *Monatsh Chemistry*, *140*, 1403–1420.
20. Huq, T., Khan, A., Brown, D., Dhayagude, N., He, Z., & Ni, Y. (2022). Sources, production and commercial applications of fungal chitosan: A review. In *Journal of Bioresources and Bioproducts* (Vol. 7, Issue 2, pp. 85–98). KeAi Communications Co. https://doi.org/10.1016/j.jobab.2022.01.002
21. Islam, S., Bhuiyan, M. A. R., & Islam, M. N. (2017). Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. In *Journal of Polymers and the Environment* (Vol. 25, Issue 3, pp. 854–866). Springer New York LLC. https://doi.org/10.1007/s10924-016-0865-5
22. Jeuniaux, C. (1986). Chitosan as a tool for the purification of water. In Chitin in nature and Technology. *Muzzarelli, R.A.A., Jeuniaux, C. and Gooday, G.W. Eds.; Plenum Press: New York*, 551–567.
23. Joseph, A. L. (1994). Removing acid dyes from textile waste water using biomass for decolourisation. *American Dyestuff Reporter*, *83*, 48–55.
24. Kannan, M., Nesakumari, M., & Rajarathinam, K. (2010). Production and characterization of mushroom chitosan under solid-State fermentation conditions. *Advances in Biological Research*, *4*, 10–13.

25. Kaş, H. S. C. properties, preparations and application to microparticulate systems. J. of M. 14, 689-711. (1997). Chitosan properties, preparations and application to microparticulate systems. . *Journal of Microencapsulation*, *14*, 689–711.
26. Kaur, S., & Dhillon, G. S. (2014). The versatile biopolymer chitosan: Potential sources, evaluation of extraction methods and applications. In *Critical Reviews in Microbiology* (Vol. 40, Issue 2, pp. 155–175). https://doi.org/10.3109/1040841X.2013.770385
27. Khan, A., Wang, B., & Ni, Y. (2020). Chitosan-Nanocellulose Composites for Regenerative Medicine Applications. *Current Medicinal Chemistry*, *27*(28), 4584–4592.
28. Kurita, K. (2006). Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Marine Biotechnology*, *8*(3), 203–226.
29. Ma, J., & Sahai, Y. (2013). Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydrate Polymers*, *92*, 955–975.
30. Mourya, V. K. , Inamdar, N. N., & Choudhari, Y. M. (2011). Chitooligosaccharides: synthesis, characterization and applications. . *Polymer Science Ser A*, *53*, 583–612.
31. Mukhopadhyay, P., Mishra, R., Rana, D., & Kundu, P. P. (2012). Strategies for effective oral insulin delivery with modified chitosan nanoparticles: A review. *Progress in Polymer Science*, *37*, 1457–1475.
32. Naghdi, M., Zamani, A., & Karimi, K. (2014). A sulfuric-lactic acid process for efficient purification of fungal chitosan with intact molecular weight. *International Journal of Biological Macromolecules*, *63*, 158–162. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.10.042
33. Nwe, N., & Stevens, W. F. (2002). Chitosan isolation from the chitosan-glucan complex of fungal cell wall using amylolytic enzymes. *Biotechnology Letters*, *24*, 1461–1464.
34. Nwe, N., & Stevens, W. F. (2008). *Production of chitin and chitosan and their applications in the medical and biological sector.* (Vol. 978).
35. Nwe, N., Tetsuya, & Tamur, H. (2010). Production of fungal chitosan by enzymatic method and applications in plant tissue culture and tissue engineering: 11 years of our progress, present situation and future prospects. *Biopolymers. InTech. Sciyo*, 135–162.
36. Sagheer, F. A. A., Al-Sughayer, M. A., Muslim, S., & Elsabee, M. Z. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers*, *77*(2), 410–419. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.032

37. Silva, S. S., Popa, E. G., Gomes, M. E., Cerqueira, M., Marques, A. P., Caridade, S. G., Teixeira, P., Sousa, C., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2013). An investigation of the potential application of chitosan/aloe-based membranes for regenerative medicine. *Acta Biomaterialia*, *9*(6), 6790–6797. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.02.027
38. Sinno, H., & Prakash, S. (2013). Complements and the wound healing cascade: An updated review. *Plastic Surgery International*, *146764*.
39. Su H, Sun J, Guo C, Jia Z, & Mao X. (2022). New insights into bifunctional chitosanases with hydrolysis activity toward chito- and cello-substrates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *70*, 6168–6176.
40. Tasar, G.E. (2017). *Hydrochus adiyamanensis* sp. n. from Adıyaman Province in south-eastern Turkey (Coleoptera: Hydrochidae). *Zoology in the Middle East*, *63*(4), 356–361.
41. Tasar, G. E. (2014). A Contribution To the Knowledge Of Turkish Dryopidae, Elmidae And Heteroceridae (Coleoptera: Byrrhoidea) Fauna. *Archives of Biological Sciences*, *66*(4), 1473–1478.
42. Tasar, G. E. (2017). Hydrophiloidea (Coleoptera: Helophoridae, Hydrochidae and Hydrophilidae) Fauna of Adiyaman Province. *Kahramanmaras Sutcu Imam University Journal of Natural Sciences*, *20*(2), 103–110.
43. Taşar, G. E. (2018). Checklist of Dryopidae and Elmidae (Coleoptera: Byrrhoidea) of Turkey. *Biharean Biologist*, *12*(1), 1–6.
44. Tasar, G. E. (2018a). Contributions to the knowledge of Aquatic Coleoptera Fauna (Dryopidae, Helophoridae, Heteroceridae, Hydrochidae, Hydrophilidae, Gyrinidae, Haliplidae and Noteridae) of Diyarbakır, Mardin and Batman Provinces (Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *18*, 927–936.
45. Tasar, G. E. (2018b). Investigations on The Hydrophiloidea (Coleoptera: Helophoridae, Hydrochidae an Hydrophilidae) Fauna of Sanliurfa Province. *KSU Journal of Agriculture and Nature*, *21*(2), 111–118.
46. Taşar, G. E., & Taşar, Ö. C. (2022). Yenilebilir Sucul Böcekler. Duvar Kitabevi, Editörler: Doç. Dr. Mustafa Tolga ÇÖĞÜRCÜ, Dr. Mehmet UZUN. Basım sayısı:1, Sayfa Sayısı 416, ISBN: 978-625-8109-01-6, Türkçe (Bilimsel Kitap). In *INSAC Natural and Technology Sciences*.
47. Taşar, Ö. C. (2015). *Batık Kültürde Steril Olmayan Koşullarda Fungal Kitosan Üretimi*. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
48. Tasar, O. C., Erdal, S., & Taskin, M. (2016). Chitosan production by psychrotolerant Rhizopus oryzae in non-sterile open fermentation

conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, *89*, 428–433. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.007

49. Taser, B., Ozkan, H., Adiguzel, A., Orak, T., Baltaci, M. O., & Taskin, M. (2021). Preparation of chitosan from waste shrimp shells fermented with Paenibacillus jamilae BAT1. *International Journal of Biological Macromolecules*, *183*, 1191–1199. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.062
50. Toshihiro, S., Takaki, K., & Toshiro, I. (1988). Sorption of methyl orange by chitosan gels having hydrophobic groups. *Journal of Applied Polymer Science*, *36*(6), 1443–1451.
51. Uçan, F., & Mercimek, A. (2013). *Gıda Endüstrisinde Kitosanın Önemi. Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknolojisi Dergisi,*. *1*(2), 79–85.
52. Xie, H. (2011). Preparation of Low Molecular Weight Chitosan by Complex Enzymes Hydrolysis. *International Journal of Chemistry*, *3*, 180–186.
53. Yadav, M., Goswami, P., Paritosh, K., Kumar, M., Pareek, N., & Vivekanand, V. (2019). Seafood waste: a source for preparation of commercially employable chitin/chitosan materials. In *Bioresources and Bioprocessing* (Vol. 6, Issue 1). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. https://doi.org/10.1186/s40643-019-0243-y
54. Yoshihide, K., Hiroyuki, Y., Satoru, H., & Hiroaki, T. (1997). Breakthrough curve for adsorption of mercury (II) on polyaminated highly porous chitosan beads. *Water Science Technology*, *35*, 97–105.
55. Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. In *Marine Drugs* (Vol. 13, Issue 3, pp. 1133–1174). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/md13031133
56. Yu, H., Xu, X., Chen, X., Hao, J., & Jing, X. (2006). Medicated wound dressings based on poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl pyrrolidone)/chitosan hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, *101*(4), 2453–2463. https://doi.org/10.1002/app.23344
57. Zheng, X. F., & Lian, Q. (2014). Synthesis and Evaluation of CoFe2O4-Chitosan Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *36*(2), 245–251.

BAĞ DOKUSUNUN YAPISI VE ORGANİZMA İÇİN ÖNEMİ

Doç. Dr. Sadettin ÜNSAL

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü KONYA
ORCID: 0000-0002-0805-9707

GİRİŞ

Mezenkimal kökenli olan bağ doku diğer dokularda olduğu gibi, cansız olan hücrelerarası madde ile canlı olan hücrelerden oluşmuştur. Organizmada en yaygın olan doku türüdür. Bağ dokusundaki hücrelerarası alan, dokunun tüm hacminin % 50-70'ini meydana getirir. Bu alana ve içerdiği maddeye matriks veya temel madde denir. Yapısal kompozisyon açısından bağ dokusu matriks, hücreler ve iplikler olarak üç alt bileşene ayrılır.

Matriksin esasını, matriksin dayanıklılığına, sertliğine katkıda bulunan yüksek düzeyde hidrofilik özellikteki anyonik makromoleküllerden glikozaminoglikan olan proteoglikanlar (dermatan sülfat, keratan sülfat, kondriotin sülfat ve heparan sülfat), yapışkan özellikteki glikoproteinler (fibronektin, kondronektin, osteonektin, laminin, trombospondin ve entaktin) gibi bileşenler ile hiyaluronik asit ve ekstraselüler sıvıdan (doku sıvısı) oluşur. Tüm bunların dışında proteoglikanlara bağlı karboksil ve sülfat gruplarının bol miktarda bulunmasından dolayı matriks hidrofilik karekter gösterir.

Bağ dokusunun hücreleri olarak sekiz farklı hücre (mezenkim, retikulum, fibroblast, makrofaj, yağ, plazma, mastosit ve pigment hücreleri) bulunur. Bunlardan bazıları bağ doku (mezenkim, retikulum, fibroblast, yağ, mastosit ve pigment hücreleri) bazıları da kan doku (makrofaj ve plazma) kökenlidir. Bu hücrelerin her birinin organizma için üstlendiği özgün görevleri vardır. Bunların dışında matrikste nadir olarak bulunan bazı patolojik durumlarda sayılarında artış gözlenen yine kan doku kökenli (lenfosit, monosit, nötrofil ve eozinofil) gibi hücrelere de rastlamak mümkündür.

Temel madde (matriks) içerisinde hücrelerle beraber, kollogen, retikulum ve elastik iplikler yataklanmıştır. Matriks, hücre ve ipliklerin birbirlerine oranı farklı bağ dokusu türlerinin ortaya çıkmasına neden olur (mezenkim, müköz, gevşek, sıkı, retiküler ve yağ dokusu).

Bağ dokusu değişik fonksiyonlara sahiptir. Bunlardan bir kısmını temel madde yerine getirir iken bir kısmını da hücreler yerine getirir. Temel maddenin yerine getirdiği görevlerden başta geleni, vücudun organlarını, onların doku ve hücrelerini destekleyen ve iç mimariyi oluşturmasıdır. Aynı zamanda vücut şeklinin sağlanmasından ve devamlılığından sorumludur. Bağ doku hücrelerin arasını doldurmak suretiyle dokuların şekillenmesini, dokuları birbirlerine bağlayıp onları destekleyerek organların şekillenmesini, organları birbirlerine bağlayarak sistemlerin organizasyonunu sağlar. Organizmayı destekleme ve şekillendirme anlamında aynı görevi üstlenmiş diğer dokular olan kıkırdak ve kemik dokuya yardımcı olan dokudur.

Bağ dokunun fonksiyonlarından bir başkası bünyesinde taşıdığı kan damarları vasıtasıyla diğer dokuların (epitel, kas, sinir ve kemik) beslenmesine aracılık

etme görevi üstlenmesidir. Bağ dokusu matriksi hücrelerle onların kan sağlama yolları arasında besinlerin ve metabolik atıkların değişiminin yapıldığı yerlerdir. Değiştirilen besin ve metabolik atıklar için bir vasat ortamı olarak görev yapar. Temel maddesinin (gevşek bağ doku) su tutma özelliğinden dolayı organizmanın su metabolizmasında önemli bir yere sahiptir. Bağ dokusunun temel maddesi fonksiyonel görevlerinin yanında hücre çoğalması ve farklılaşmasını kontrol eden hormonlara yönelik bir depo oluşturmak gibi başka biyolojik fonksiyonları da vardır.

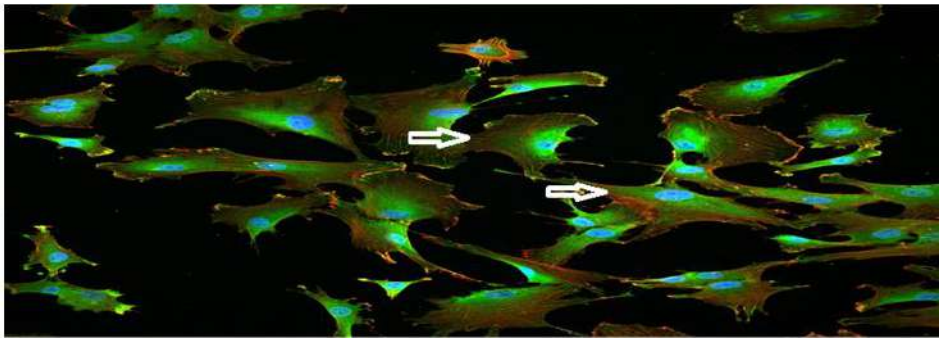
Şimdiye kadar ifade edilen görevler bağ dokusunun temel maddesinin görevleridir. Bu fonksiyonların dışında bağ dokunun daha başka önemli fonksiyonları da vardır. Bu fonksiyonlar ise bağ dokusunun hücreleri tarafından üstlenilmiş görevlerdir. Bu görevlerden ilki, organizmadaki doku kayıplarının önlenmesidir. Böyle durumlarda, bağ dokusu hücreleri çoğalıp yeni temel madde yaparak hem bağ dokularının hem de rejenere olamayan dokuların kayıplarını kapatır. Hücrelerin yerine getirdiği bir diğer görev ise organizmayı hücresel ve humoral yollarla, zararlı etkenlere karşı korumasıdır. Bu çalışmanın içeriğinde temel madde ve bağ doku çeşitlerinden ziyade bağ dokusu hücrelerinin yapısı ve fonksiyonları incelenecektir.

Bağ Doku Hücreleri

Mezenkim hücreleri

Embriyonal dönemde mezodermin oluşması sonucu ilk ortaya çıkan bağ doku hücreleri olarak gözlenir. Yapısal olarak yıldız görünümlü olan hücrelerdir. Sitoplazmalarında taşıdıkları intermediyer vimentin filamanlarından dolayı bu görünüme sahiptirler. Uzun sitoplazmik uzantıları ile birbirlerine tutunabilirler. Hücre merkezlerinde iri ve ökromatik çekirdekleri vardır (Şekil 1). Bu hücreler kuvvetli bölünme ve farklılaşma yeteneğine sahip olan hücrelerdir. Fötal dönemde bu hücrelerin farklılaşması ile destek doku grubunu oluşturan dokular ve kas dokunun şekillenmesi söz konusudur.

Prenatal döneme özgü hücreler olmakla beraber, postnatal hayatta az miktarda da olsa gözlenmeleri mümkündür. Özellikle gevşek bağ dokularında kapilarların ve postkapilar venüllerin çevresinde gözlenirler. Bu bölgelerde gözlenen hücreler perisit, perivasküler ve adventisyal hücreler olarakta isimlendirilir. Adventisyal hücreler bölünme yeteneğine sahip olan hücrelerdir. Gerekli durumlarda bölünüp çoğalarak fibroblast, endotel ve damar duvarlarını döşeyen düz kas hücrelerine farklılaşabilirler.



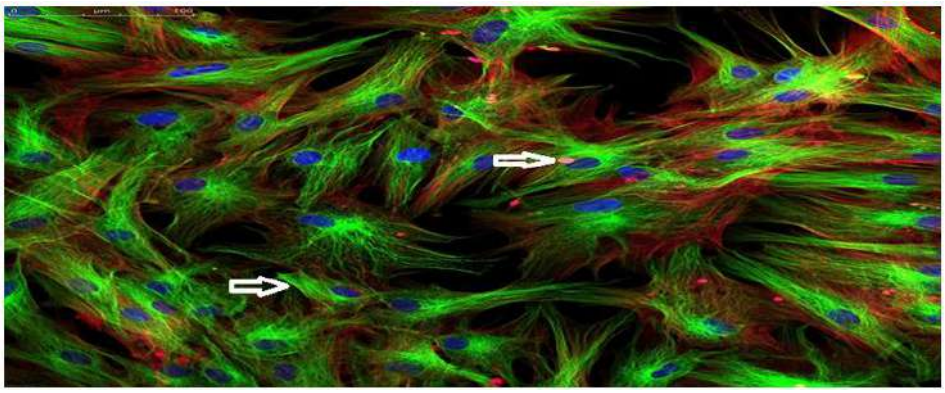
Şekil 1 Mezenkim hücreleri (**URL 1**)

Fibroblastlar

Olgunlaşmış bağ dokularında en fazla görülen bağ dokusu hücreleridir. Düzenli bir şekilleri olmamakla beraber, yassı uzun veya ovalimsi bir görüntüye sahiptirler. Gövdelerinde sitoplazmik uzantıları vardır (Şekil 2). İnaktif hücreler fibrosit, aktif olanlar fibroblast olarak isimlendirilirler. Fibroblastların bol ve dallanmış sitoplazması mevcuttur. Çekirdeği ovalimsi ve belirgindir. Sitoplazması granüllü endoplazmik retikulum ve golgi kompleksi gelişmiştir. Fibrositler, fibroblastlardan daha küçük ve iğ şeklindeki oluşumlardır. Çekirdekleri hücre şekline uygun olarak iğ şeklindedir. Sitoplazmasında endoplazmik retikulum ve golgi kompleksi az sayıda bulunur ve gelişmemiştir.

Fibroblastlar, bağ dokunun heparin haricindeki temel maddesinin glikozaminoglikanlarını, glikoproteinlerini aynı zamanda bağ doku iplikleri olan kollojen, retikulum ve elastik iplikleri sentezleyen hücrelerdir. Genelde tam gelişmiş hücreler olduklarından bölünme yeteneklerini kaybetmişlerdir. Ancak bazı patolojik durumlarda yağ hücrelerine ve osteoblastlara dönüşebilirler.

Yaraların iyileşmesi sırasında ortaya çıkan miyofibroblastlar, fibroblastların karekteristik özelliğine sahiptir. Sitoplazmalarında aktin filamanları ve miyozin molekülleri mevcuttur. Doku kayıplarında granülasyon dokusu oluşturarak yaraların kapanmasından sorumludurlar.



Şekil 2 Fibroblast hücreleri (**URL 2**)

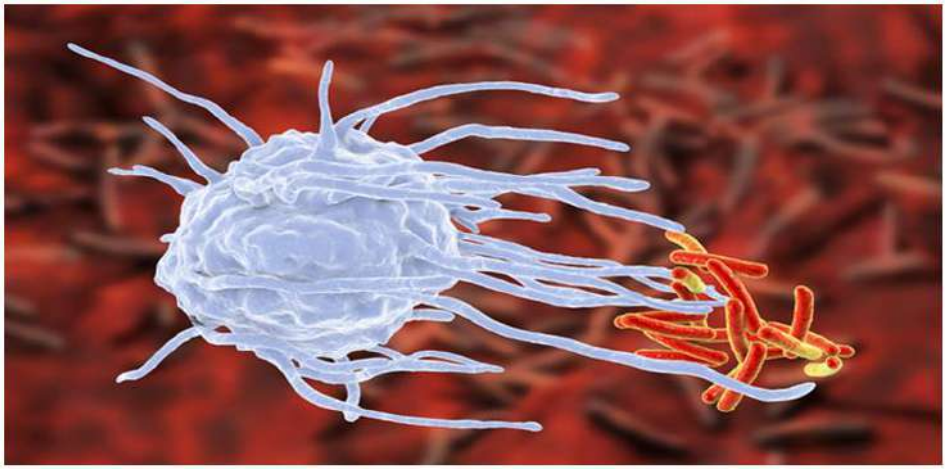
Retikulum hücreleri

Bu hücreler yapısal olarak mezenkim hücrelerine benzerler. Hücre sitoplazmik uzantıları birbirlerine değerek ağsı bir yapı oluşturur. Hücrelerin gövde kısımları içten retikulum iplikleri ile desteklenmiştir. İri ve ökromatik çekirdekleri vardır (Şekil 3). İnce, uzun sitoplazmik uzantılarının retikulum iplikleriyle birlikte oluşturduğu bu ağsı yapı, lenfoid organların ve kemik iliğinin çatısını oluşturur. İşlevleri ile bağlantılı olarak dalak, lenf düğümü, timus, kemik iliği gibi kan yapan organlarda çok sayıda retikulum hücresi bulunur. Zarlarında taşıdıkları CD117 (c-kit ligandı) aracılığıyla çeşitli koloni uyarıcı faktörler salgılayarak kök hücrelerin kan hücrelerine farklılaşmasını uyarırlar. Erişkinlerde kemik iliğinin retikulum hücreleri ayrıca, sitoplazmalarında lipid biriktirerek yağ hücrelerine dönüşürler. Yine erişkinlerde yağ hücreleri geniş hacimleri ile hemopoetik alanı daraltıp, kırmızı kemik iliğinin sarı kemik iliğine dönüşmesine neden olurlar.

Şekil 3 Retikulum hücreleri (**URL 3**)

Makrofajlar

Bağ dokunun kan doku kökenli hücrelerinden ilkidir. Bağ dokunun hareketli hücrelerindendir. Monositlerin farklılaşmaları ile meydana gelirler. Kuvvetli fagositöz yapabilme özellikleriyle monositlerden farklıdırlar. Kandaki monositler hareketli hücreler olmakla beraber aktif hücreler değildir, fagositöz yetenekleride zayıftır. Kırmızı kemik iliğinde üretilen ve dolaşıma verilen monositler damarlarda belirli gün (3 gün) sirkülasyona uğradıktan sonra bunlardan bir kısmı sinuzoid endotellerinin arasına, bir kısmı da bağ dokularına ve lenfoid organlara geçerek yerleşir bu bölgelerde uzun süre kalabilirler. Bu bölgelerde gerek ekzojen gerekse endojen olan karakterdeki zararlı maddelerle karşılaştıklarında aktifleşerek makrofajlara dönüşürler. Aktifleşmeyle beraber morfolojileri değişir ve kuvvetli fagositöz yapma yeteneğine kavuşurlar. Sitoplazmalarında granüllü endoplazmik retikulum bol olup, golgi kompleksi gelişmiş olarak bulunur. Çekirdekleri monositlerinki kadar olmasa bile yine de çentiklidir. Sitoplazmaları hidrolitik enzimlere sahip primer veya sekunder ya da her iki lizozom yönüyle zengindir. Fagosite ettikleri yabancı maddeleri parçalama işini hidrolitik enzimler, bu maddeleri ortadan kaldırma işini ise yine sentezledikleri hidrojen peroksit gerçekleştirir. Makrofajlar hücresel savunma sisteminde yer alan fagositer hücrelerdendir. Hücresel savunma sisteminde yer alan diğer hücre -T lenfosit ve humoral savunma sisteminde yer alan B lenfosit ile direk veya dolaylı etkileşim halindedirler. Bu etkileşimi antijen karakterindeki yabancı cisimleri işleyip bazı işlemlerden geçirdikten sonra onları sitoplazmik uzantıları vasıtasıyla T veya B lenfositlere sunarak gerçekleştirirler (Şekil 4) . Bu yolla T ve B lenfositlerin aktifleşmeleri gerçekleştirilir. Bunun dışında antijenleri işleyen makrofajları T ve B lenfositlerin tanıyıp makrofajların etrafında toplanarak aktifleşmesi söz konusudur. Bu direk ilişki yanında antijen olarak aktifleşen makrofajlar, monokin salgılayarak veya aktifleşen lenfositler lenfokin salgılayarak kemotaksi yoluyla birbirlerini dolaylı yoldan aktifleştirmesi de söz konusudur. Makrofajlar zararlı maddeleri yok etmede yetersiz kalırlarsa, bir araya gelerek epiteloid hücreleri ya da yabancı cisim dev hücreleri denilen çok çekirdekli, iri hücreleri oluştururlar.



Şekil 4 Makrofaj hücre illüstrasyonu (**URL 4**)

Mononükleer fagositer sistem

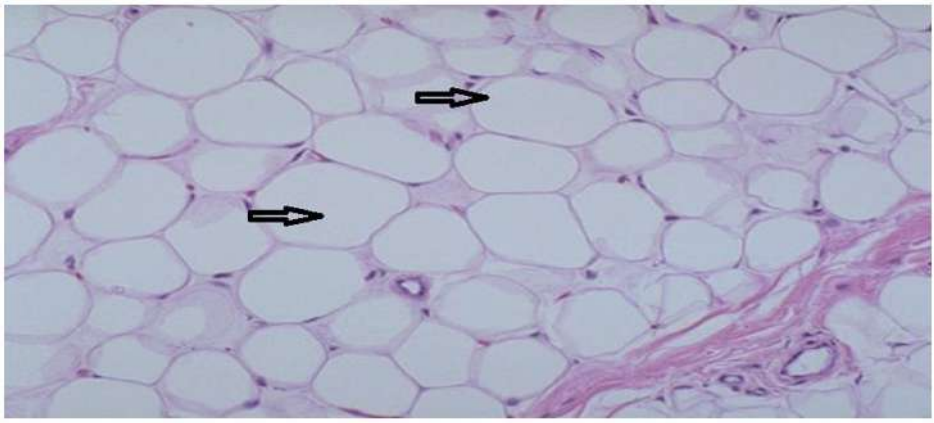
Organizmanın değişik doku ve organlarında yer alan makrofajlar, monositlerin farklılaşmalarıyla meydana gelmiş, bulunduğu yere göre farklı hacim, şekil ve içerikteki hücrelerdir. Ancak hepsi aynı görevi yaptıklarından birbirlerinden uzakta olsalar bile bir sistem oluşturdukları kabul edilir ve bu sisteme makrofajlar sistemi veya mononükleer fagositer sistem denir. Kandaki monositler, akciğerlerdeki alveolar makrofajlar, seröz zarlardaki peritonal makrofajlar, kemikteki osteoklastlar, merkezi sinir sitemi gliya dokusu içerisindeki mikrogliya hücreleri, karaciğer sinuzoidlerindeki kupfer'in'yıldız hücreleri, derideki langerhans hücreleri bu sisteme dahil olan hücrelerdir. Bu sisteme giren hücrelerin ortak özellikleri: monositlerden şekillenmeleri, vital boya almaları, peroksidaz ve diğer lizozomal enzimlere karşı reaksiyon vermeleri ve immunoglobulinler ve komplementler için yüzey reseptörlerine sahip olamaları şeklinde özetlenebilir.

Yağ Hücreleri (Lipositler)

Kökenlerini mezenkim hücrelerinden alan bağ dokusunun en iri hücreleridir (Şekil 5). Enerji kaynaklarından başlıcası olan yağlı maddeleri sitoplazmasında depo edip gerektiğinde kana veren bağ dokusu hücreleridir. Karaciğerden kan yoluyla kendine gelen bileşik yağ kompozisyonundaki yağlı maddeleri enzimler aracılığı ile nötr yağlara (trigliseritler) dönüştürerek sitoplazmalarında depo ederler. Metabolizmada yağa ihtiyaç duyulduğunda hücrelerde bulunan trigliseritleri lipaz enzimi yoluyla yağ asitlerine parçalayıp, albümin grubu proteinlere bağlayıp (lipoprotein) hücreden ayrılması ve dolaşıma verilmesi yoluyla ihtiyaç karşılanır.

Canlı organizmada, metabolik aktivitesi, rengi ve dağılımı birbirinden farklı olan iki yağ dokusu tipi vardır. Bunlardan ilki 50-150 mikron büyüklüğünde olabilen sitoplazması tek bir yağ damlasından oluşan univakuoler yağ hücrelerinin oluşturduğu beyaz yağ dokusu (Şekil 5), diğeri ise hacimce beyaz yağ dokusunu oluşturan yağ hücrelerinden daha küçük, sitoplazması birbirleriyle birleşemeyen yağ damlacıklarından oluşmuş damlacıklar içeren, plurivakuoler yağ hücrelerinden meydana gelen esmer yağ dokusudur. Beyaz yağ dokusu genelde organizmanın enerji deposudur, aynı zamanda organizmada destek amaçlı olarak bulunan doku tipidir. Esmer yağ doku hücrelerinde bol miktarda mitokondri bulunur ve bu organel fazla miktarda sitokrom oksidaz enzimi içerir. Bu hücrelerin esmer renkte olmaları bu enzimi fazla taşımalarından dolayıdır. Esmer yağ dokusu ise, ısı üretimi için özelleşmiş dokudur. Depo edilmiş kimyasal enerjiyi, ısıya dönüştürür. Trigliseritlerin lipaz enzimiyle parçalanması doku ısısının artamasına, bu da dokudan geçen kan damarları yoluyla kanın ısınması, dolayısıyla vücut ısısının artmasına neden olur.

Yağ hücreleri bağ dokusu içerisinde tek tek, gruplar halinde veya kütleler halinde bulunurlar. Kütleler halinde bulunduklarında yağ dokusu ifadesi kullanılır. Yağ dokusu hücrelerinin etrafları retikulum ipliklerinden oluşmuş ağsı bir yapı ile kuşatılmıştır.

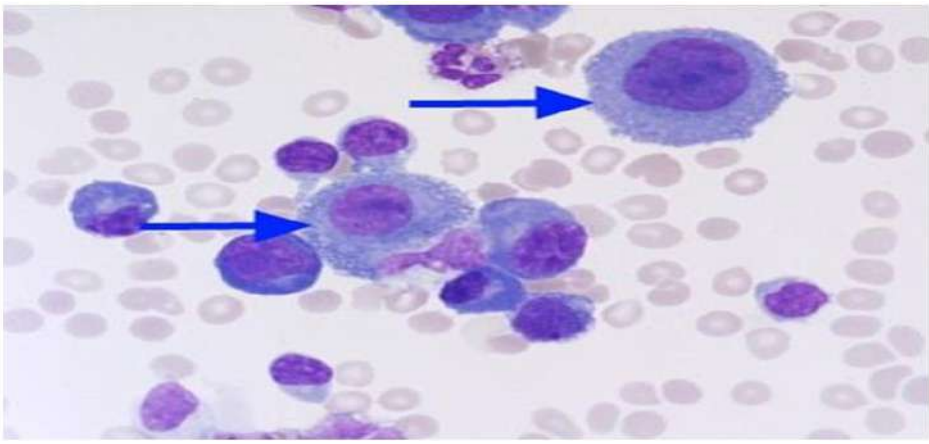


Şekil 5 Yağ hücreleri (**URL 5**)

Mast Hücreleri (Mastositler)

Bağ dokusunun yağ hücrelerinden sonra en iri hücreleridir. Hücreler yuvarlak ve oval arası bir görüntüye sahiptirler (Şekil 6). Bağ dokunun hareketli hücrelerinden bir başkasıdır. Bağ dokularında mast hücrelerinin benzer morfolojiye sahip iki grubu vardır. Bunlardan ilki bağ dokularına yerleşmiş olanlar, ikincisi ise bağırsak mukozasında ve akciğerlerde bulunan mukozal mast hücreleridir. Mast hücreleri kemik iliğindeki öncül mezenkim hücrelerinden oluşurlar. Mast hücrelerinin membranlarında plazma hücreleri tarafından üretilen antikorlara özgü reseptörler bulunmaktadır. Sitoplazmalarında birbirinden farklı büyüklükte granüller bulunur. Mastositlerde bulunan granüllerin içeriği asit karakterdedir ve bazik boyalarla kolay boyanırlar. Boyanma sonucu metakromazik tablo gösterirler. Granüllerin içeriğinde bulunan kimyasal oluşumlardan ilki heparindir. Bir sülfatlı proteoglikan olan heparin, proteinlerin koagülasyonunu önleyen etkiye sahiptir. Kanda benzer granülleri ve heparini taşıyan bazofil granulositlerle beraber damarların ömür boyu açık kalmasını ve kanın sirkülasyonunu sağlarlar. Çoğunlukla ufak kan damarları ve lenf damarları çevresine dizilirler. Heparin ayrıca temel maddenin sol halde kalmasına da yardımcı olur. Bu durum bağ doku hücrelerinin rahat hareket edebilmeleri ve madde trasportunun rahat gerçekleşebilmesi adına önemlidir. Vücut boşlukları ve eklem boşluklarının ıslak ve kaygan kalabilmesi mast hücrelerinden salınan heparin sayesinde mümkün olmaktadır. Mastosit granüllerinde bulunan histamin ise damar daraltıcı, genişletici ve membran geçirgenliğini artırıcı etkiye sahiptir. Fare ve sıçan gibi canlılarda ise benzer özelliklere sahip serotonin bulunur. Yine granüller içerisinde anaflaksinin eozinofil kemotaktik faktörü (ECF-A), lökotrienler (anaflaksiyi yavaş etkileye maddeler, SRS-A), prostoglandin, aril sülfataz, triptaz, nötral proteaz, B-glukoronidaz bulunur.

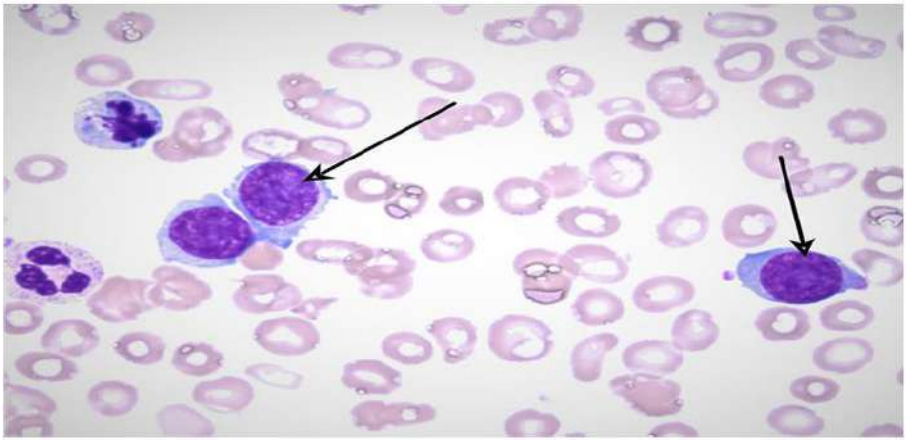
Mast hücreleri akut alerjik reaksiyonlarda ve anafilaktik semptomların şekillenmesinde rol oynayan hücrelerdir. Organizmaya bir allerjen girdiğinde buna karşı IgE sentezlenir. Sentezlenen bu antikorlar mast hücre yüzeylerinde var olan reseptörlere bağlanır. Aynı allerjen vücuda ikinci kez girdiğinde hücre yüzeyindeki IgE'lere bağlanır bu olay degranülasyona sebep olur. Granüllerde var olan histamin, lökotrienler, SRS-A ve ECF-A serbest kalır. Tüm bunların sonucunda anaflaktik semptomlar şekillenir. Histaminin etkisi sonucunda membran geçirgenliği artar, ödemler şekillenir ve kan basıncı düşer. Bu olaylar akabinde ECF-A'lar eozinofilleri uyararak histaminin ve lökotrienlerin olumsuz etkilerini ortadan kaldırmaya çalışırlar.



Şekil 6 Mast hücreleri (**URL 6**)

Plazma Hücreleri

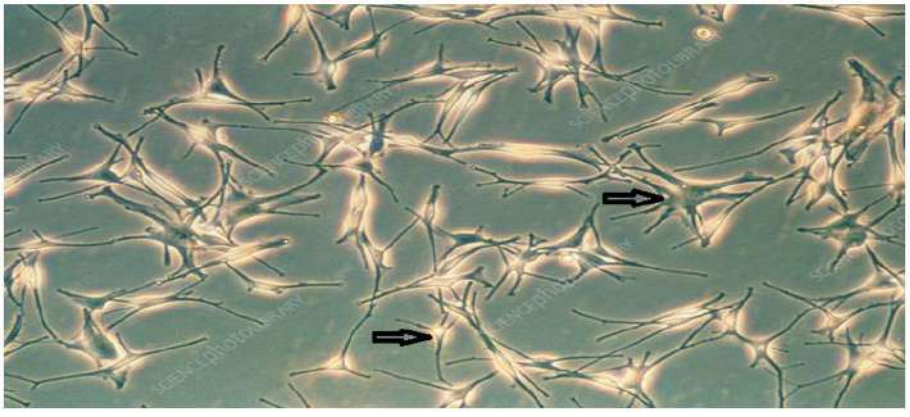
Canlı organizmalarda zararlı etkenlere karşı savunma iki şekilde gerçekleşir. Bunlardan ilki hücresel, ikincisi ise sıvısal (humoral) savunmadır. Hücresel savunma fagositöz yoluyla savunma ve hücresel bağışıklık yoluyla savunma şeklinde cereyan eder. Fagositöz yolu ile savunmayı gerçekleştiren elemanlar, mikrofaj ve makrofajlar; hücresel bağışıklık yolu ile savunmayı ise T lenfositlerin alt grubunu oluşturan sitotoksik hücreler gerçekleştirir. Sıvısal savunmayı sağlayan hücreler ise B lenfositlerin farklılaşmasıyla oluşan plazma hücreleridir (Şekil 7). Bu hücrelerde bağ dokunun hareketli hücrelerindendir. Sentezleyip salgıladıkları gama globülin türündeki antikorlar vücuda giren ekzojen antijenlerle birleşerek, onları zararsız hale getirirler. Perifer kandaki lenfositlerin çok küçük bir kısmı B lenfositlerin öncüllerini oluşturur. Membranlarında daha önce karşılaşılan antijene karşı üretilmiş immunoglobulin moleküllerini taşırlar ve o antijenlere özel, özgün reseptörler oluştururlar. Membran yüzeyindeki reseptöre bir antijen bağlandığı zaman, antijen-antikor kompleksi oluşur. Bu yapı endositöz ile hücre içerisine alınır. Bu durumda B lenfositin lenfoblasta dönüşümü gerçekleşir. Lenfoblastlardan bir kısmı antikor sentezleyen plazma hücrelerine dönüşürken (bu durumdaki plazma hücrelerinin sitoplazmasındaki endoplazmik retikulum, ribozom ve polizomlar aktifleşerek bol miktarda gama globülin türündeki antikorları sentezlemeye başlar) diğer kısmı ise aynı özellikleri taşıyan bellek hücreler olarak dolaşıma katılırlar. Olgunlaşmış plazma hücreleri, bölünme yeteneklerinden yoksun kısa ömürlü olan hücrelerdir. Ölen hücreler yerlerini, antijenlerle karşılaşıp aktifleşen, bölünüp çağalan, B lenfositlerin farklılaşmasıyla oluşan, plazma hücrelerine bırakırlar. Her farklı antijene karşı bir plazma hücresi şekillenir.



Şekil 7 Plazma hücreleri (**URL 7**)

Pigment Hücreleri (Melanositler)

Organizmada embriyonal gelişim sırasında ektodermden köken alan nöral krest hücreleri deriye göçerek burada yerleşip pigment hücrelerine dönüşürler. Fibroblastlara benzer şekilde ince uzun sitoplazmik uzantılara sahiptirler (Şekil 8). Bağ dokunun hareketli hücrelerinden bir tanesi de pigment hücreleridir. Sitoplazmalarında boyanmadan da gözlenebilen pigment granüllerine sahiptirler. Her çeşit bağ dokuda gözlenmezler. En çok gözün orta katmanı olan koriyoidea, iris; piyameter ve derinin dermis katmanında gözlenirler. Melanositler melanin denilen pigment sentezleyerek, gözü ve deriyi güneşin zararlı ultraviyole ışınlarına karşı korurlar. Bağ dokularında her melanin pigmenti içeren hücre pigment hücresi değildir. Parçalanmış veya yaşlanmış melanositleri fagosite eden makrofajlar melanosit görünümü kazanırlar. Bu tür makrofajlara Melanofor adı verilir.



Şekil 8 Pigment hücreleri (**URL 8**)

Bağ dokusu Lökositleri

Bağ dokularına kandan diyapedez ile göç eden lökositler mevcuttur. Kapilar ve postkapilar venüllerin duvarlarından diyapedez yoluyla bağdokuya geçerler. Bu hücreler bağ dokunun gezgin hücreleridir. Organizmada şekillenen yangısal olaylarda tür ve sayılarında çoğalma gözlenir. Bunlardan lenfositlere sindirim, solunum yollarını örten mukozalarda, süt bezlerinin bağ dokulu kısımlarında; nötrofil ve monositlere yangılı bölgelerde, eozinofillere ise paraziter hastalıklarda bol miktarda rastlamak mümkündür. Lenfositler haricindeki lökositler, bağ dokusuna yerleştikten sonra tekrar kan dokusuna dönemezler.

SONUÇ

Sahip olduğu temel madde sayesinde organizma iç mimarisinin oluşturulması; doku, organ, sistemlerin şekillenmesinin yanında, organizmanın şekillenmesinde de diğer destek dokularına yardımcı olan dokudur. Bünyesinde taşıdığı kan damarları sayesinde iyon, metabolit, besin maddesi ve hormonların değişiminin yapıldığı vasat ortamı olarak görev yapar. Yapısında birbirlerinden farklı hücreler ve bunların organizmada üstlenmiş olduğu özgün görevler vardır. Prenatal dönemde yapısında taşıdığı pluripotent potansiyelli mezenkim hücreleri sayesinde organizmaya ait 200 farklı hücre türünü oluşturma ve farklı dokuları meydana getirme yeteneğine sahiptirler. Sahip olduğu hücrelerden fibroblastlar organizmadaki doku kayıplarının telafisinde, makrofaj, plazma hücresi ve lenfositler sayesinde organizmanın dışa karşı bağışıksal olarak korunmasında, retikulum hücreleri kan yapan organların çatısını oluşturmada, yağ hücreleri organizmanın ihtiyacı olan yağlı maddeleri depolamada, mast hücreleri alerjik olaylarda, pigment hücreleri organizmanın hassas doku ve organlarını zararlı ultraviole ışınlarına karşı korumada görev yapar. Oluşturduğu farklı doku tipleri ile; organların çatısını oluşturma, hareketli eklemleri birbirlerine bağlama, organizma için enerji kaynağı olan maddeleri depolama, organizmanın su metabolizmasında rol alma, koruyucu tampon ve ısı izolasyonunda görev yapması söz konusudur.

KAYNAKLAR

1. **URL 1** https://www.sydney.edu.au/news-opinion/news/2019/02/01/stem-cell-growth-accelerated-by-tropoelastin-protein.html (Erişim Tarihi: 28.11.2022)
2. **URL 2** https://www.genengnews.com/topics/bioprocessing/finding-therapies-in-fibroblasts/(Erişim Tarihi: 28.11.2022)
3. **URL 3** https://www1.udel.edu/biology/Wags/histopage/colorpage/cct/cctrct.GIF(Erişim Tarihi: 28.11.2022)
4. **URL 4** https://www.drugtargetreview.com/news/53892/macrophage-response-mechanism-to-pathogens-revealed/ (Erişim Tarihi: 28.11.2022)
5. **URL 5** https://webpath.med.utah.edu/HISTHTML/NOAL/NORM141.html (Erişim Tarihi: 28.11.2022)
6. **URL 6** https://tr.pinterest.com/pin/11118330319514130/ (Erişim Tarihi: 28.11.2022)
7. **URL 7** https://www.journalmc.org/tables/jmc3559t.htm (Erişim Tarihi: 28.11.2022)
8. **URL 8** https://www.sciencephoto.com/media/278973/view/lm-of-skin-pigment-cells-from-caucasian-skin (Erişim Tarihi: 28.11.2022)
9. AKAY, T. (2001), *Temel Histoloji,* Ankara: Palme Yayıncılık.
10. AKTÜMSEK, A, ÜNSAL, S, KALYONCU, L. (2009), *Genel Zooloji,* Ankara: Nobel yayın dağıtım.
11. AYTEKİN, Y, SOLAKOĞLU, S. (1992), *Temel Histoloji*. İstanbul: Barış Kitabevi.
12. BLOOM, W.M.D., FAWCETT, D.M.D. (1975), *A Textbook of Histology,* Philadelphia: Saunders Company.
13. MARTINI, F.H. (1998). *Fundamentals of Anatomy and Physiology*, America: Pearson.
14. ÖBER, A, İZZETOĞLU, GT. (2006), *Histoloji*. Nobel Yayın Dağıtım.
15. SAĞLAM, M, AŞTI, R.N., ÖZER, A. (1997), *Genel Histoloji,* Ankara: Emel Matbaacılık.
16. SOLAKOĞLU, S, AYTEKİN, Y. (2009), *Temel Histoloji Atlası,* Nobel Tıp Kitabevleri.
17. URRY, LA, CAIN, ML, WASSERMAN, SA, MINORSKY, PV, ORR, R.B. (2020), *Campell Biology,* New York: Pearson.

İMMUN SİSTEMİN YAPISI VE STRESİN İMMUN SİSTEM ÜZERİNE ETKİSİ

Doç. Dr. Sadettin ÜNSAL

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü KONYA
ORCID: 0000-0002-0805-9707

GİRİŞ

Organizmayı hastalıklara karşı koruyan, patojen özellikteki antijenleri ve tümör hücrelerini tanıyıp onları yok eden fonksiyonların tamamına immun sistem denilmektedir. Bu sistem organizmaya giren veya temasta bulunan her yabancı maddeyi tanıyıp canlının sağlıklı hücrelerinden ve dokularından ayırt edebilen sistemdir. Ayrıca organizmada belirli aralıklarla ortaya çıkabilen anormal özellikteki hücre ve molekülleri tespit edip bunlara karşı cevap vermek suretiyle kanser gibi hastalıkların gelişmesine engel olmakta bu sistemin görevleri arasındadır. İmmun sistemin görevlerini; enfeksiyon etkenlerine karşı direnç, yabancı antijenlere karşı savunma ve tümör gelişimine direnç olarak özetlemek mümkündür.

Canlı organizma virüs, bakteri ve yabancı antijenlere karşı stratejik olarak farklı mekanizmalar tarafından korunur. Bu koruma fiziksel bariyerler, kan ve diğer dokulardaki fagositer hücreler, kan kökenli değişik moleküller tarafından gerçekleştirilir. Bu mekanizmalar birbirleriyle bağlantılı iki savunma sistemine ayrılabilir: bunlardan ilki spesifik olmayan, kalıtsal immün sistem, ikincisi ise spesifik ya da kazanılmış immün sistemdir [1].

Kalıtsal İmmün Sistem

Kalıtsal immun sistem, antijen özellikteki mikroorganizmaların vücuda girmesine engel olan veya bir şekilde organizmaya girmiş olanları sahip olduğu sistem ve hücreler sayesinde ortadan kaldıran savunma sistemidir. Kalıtsal immun sistemde patojen özellikteki mikroorganizmaların organizmaya girip yerleşmesine ve çoğalmasına ilk engel olan epiteliyal bariyerlerdir. Bir şekilde antijenler organizmaya girmeyi başarıp doku ve dolaşım sistemine geçerlerse bu defa fagositer olan katil hücreler (NKC, Natural Killer Cells) ve immunoglobulin türünde plazma proteinleriyle karşılaşırlar. Kalıtsal immun sistem erken savunma sistemidir ancak kazanılmış bağışıklık sisteminin etkinliğini de artıran sistemdir. Bununla beraber bazı antijenler bu sistemden kaçabilecek mekanizmalara sahiptir ki bu mikroorganizmalarla savaşmak da kazanılmış bağışıklık sisteminin görevidir [2].

Kazanılmış immün sistem

Kazanılmış immun sistem bireyin hayat süresince gelişen, organizmaya ait olanla olmayanı ayırt edebilen, her antijene karşı spesifik biçimde cevap verebilen sistemdir. Bu sistem hücresel bağışıklığa katkıda bulunan T lenfositleri, humoral bağışıklığa katkıda bulunan B lenfositleri içerir (Tablo 1).

Tablo 1. Hümoral ve hücresel bağışık yanıtların önemli özellikleri

	Hümoral Bağışıklık	Hücresel Bağışıklık	
Uyaran	Ekstraselüler mikroorganizmalar	Makrofajlaca fagosite edilen mikroorganzimalar	İntraselüler mikroorganzimalar
Elemanları	B-lenfositler, antikorlar	Yardımcı T-lenfositler (Th)	Sitotoksik T-lenfositler (Tc)
Efektör mekanizma	Etken eliminasyonu ve enfeksiyon önlenmesi	Fagosit aktivasyonu ve etkenin öldürülmesi	Enfekte hücrelerin öldürülmesi

URL-1.

Antijen özellikteki herhangi bir mikroorganizma epitel bariyerlerden geçip lenfoid organlara ulaşması durumunda uyarılan ve uyaran etkene karşı özgüllük gösterip ona karşı mücadele eden savunma sistemidir (T, B lenfosit ve antikorlar). Kazanılmış immun cevabın farklı tipteki enfeksiyonlara karşı gerçekleştirdiği iki farklı cevabı vardır. Bunlar; Humoral veya salgısal immun cevap ve hücresel immun cevaptır [2]. Humoral immun cevap B lenfositlerin plazma hücrelerine dönüşmesiyle salgıladıkları antikorlarla gerçekleşir. Antikorlar dolaşım sistemi vasıtası ve mukozal salgılarla sindirim, solunum ve mukozal yüzeylerde bulunan mikroorganizmaların doku ve hücrelere erişimini engelleyerek görev yaparlar. Antikorlar mikroorganizmalara ait pek çok biyolojik molekülü tanıyabilirken (protein, yağ, karbonhidrat vb) enfekte hücrede yaşayan mikroorganizmalara veya bölünen hücrelere karşı etkisi yoktur. Hücresel immun cevap ise hücre içi ortamda bulunan antijenik moleküllere veya anormal yapılı hücrelere karşı T lenfositler tarafından gerçekleştirilen savunma mekanizmasıdır. T lenfositler spesifik olarak protein yapısındaki antijenleri tanıyabilirken, antikorlar çok farklı tipteki biyolojik molekülü tanıyabilme yeteneğine sahiptirler.

Lenfoid Organlar

İmmun sistemde görev yapan hücrelerin yerleştiği farklı doku ve organlardır. Bu yapılar organizma yapısında bulunan stratejik noktalardır. Bunlar primer ve sekunder lenfoid organlardır.

Primer Lenfoid Organlar

Timus

Timus, inaktif T lenfositlerin gelişiminin sağlandığı organdır. Doğum sonrası tam gelişmemiş olarak, yaklaşık olarak 15-20 gram ağırlığında olan bir organdır. Ergenlik çağında gerilemekle birlikte hayat boyu var olan bir organdır. Kemik iliğindeki kök hücre karakterindeki hemositoblastlardan farklılaşan lenfoblastların timusa yerleşip önce farklı özellikler kazandırıldığı sonradan çoğunun makrofajlar yoluyla yıkılıp immun yetenekler kazandırıldığı ve

immunokompetan özellikteki inaktif T lenfositlerin oluşturulduğu lenfoid organdır. Burada oluşturulan inaktif T lenfositler daha sonra dolaşım yoluyla görevlerini ifa edecekleri sekunder lenfoid organlara yerleşirler.

Kemik iliği

Kemik iliği, kişinin yaşı ve bulunduğu kemik türüne göre farklılık gösterir. Gelişme dönemindeki bireyler kırmızı kemik iliği dokusu taşırken, erişkin bireyler sarı kemik iliği dokusuna sahiptirler. Ancak herhangi bir kan kaybı, hemoliz ve stres altında iken sarı kemik iliği dokusu tekrar kırmızı kemik iliği dokusuna dönüşebilir. Fötal dönemdeki kemik iliğinde kök hücreleri, hematopoetik hücreler ve makrofajların varlığı söz konusudur. B lenfositlerin ve katil hücre denilen NK hücrelerinin farklılaştığı primer lenfoid organdır.

Sekunder Lenfoid Organlar

Sekunder lenfoid organlar; primer lenfoid organlarda farklılaşan, olgunlaşan ve immünolojik reaksiyonlar için hazır hale gelen olgun T ve B lenfositlerin yerleştiği organlardır. Antijenik uyarım olduğunda bağışıksal cevap ikincil lenfoid organlarda gerçekleşir. Kısaca immün hücreler primer organlarda oluşur, sekunder organlarda görev yaparlar. Sekunder lenfoid organlar antijen sunan hücreler (ASH) ve lenfositler arasındaki koordinasyonu sağlayarak kazanılmış bağışıklıkta önemli rol oynayan yapılardır. Bunlar; lenf düğümleri, dalak ve MALT (Mukoza İle İlişkili Lenfoid Doku) dokusudur [2].

Lenf düğümleri

Lenf damarlarıyla bağlantılı olan 1-15 mm çapında, kapsüler doku kitleleri şeklinde olan lenfoid organlardır. Organizmada boyun, koltuk altı, kasık, mezenter, toraks gibi vücudun belirli bölgelerinde bulunurlar. Lenf dolaşımı ile bu bölgelere gelen antijenler, lenfosit ve makrofajların aktive olmasını sağlarlar. Lenf nodülleri filtre görevi yaparak lenf sıvısını patojen özellikteki mikroorganizmalardan arındırır. Salgılanan antikorlar ise lenf sıvısı yoluyla dolaşıma verilir [2].

Dalak

Dalak kandaki antijenleri süzme görevi yapan ve sistemik infeksiyonlara karşı immun cevabın verilmesinde görev yapan önemli bir organdır. Bu organ kırmızı ve beyaz pulpadan oluşur. Kırmızı pulpa arterler tarafından beslenir ve yıpranmış ve yaşlanmış kan hücrelerinin yok edildiği bölgedir. Beyaz pulpa ise makrofajların dentiritik hücrelerin yoğun olarak bulunduğu aynı zamanda B ve T lenfositlerin toplandığı bölgedir [1].

Mukoza ile ilişkili lenfoid doku (MALT)

Bu kapsülsüz ve kapsüllü lenfoid doku toplulukları organizmanın dışa açılan sistemleri olan sindirim, solunum ve ürogenital kanalların iç kısmını astarlayan seröz zarların bünyesinde yer alırlar. Lenfoid dokular bulundukları bölgeye göre; bağırsak ilişkili lenfoid doku GALT, bronş ilişkili lenfoid doku BALT, Nazal ilişkili lenfoid doku NALT, deri ilişkili lenfoid doku SALT olarak isimlendirilir. Vücuda giriş sağlayan bu yollar çok sayı ve çeşitteki mikroorganizma popülasyonuna cevap vermek için ihtiyaç duyulan immün hücrelerin tümünü içerir (T hücreleri, B hücreleri, makrofajlar, ve dentritik hücreler). GALT; tüm bağışık sistemi hücrelerinin %70'ini içeren, insan vücudundaki en büyük lenfoid dokudur. Bağırsak lümeninde peyer plaklarının üzerini örten ve antijenin peyer plaklarına taşınmasında rol alan özel hücreler (M hücreleri) bulunmaktadır. Bu aktarım sırasında M hücreleri bazı kofaktörler salgılayarak T ve B hücrelerini uyarırlar. M hücrelerinin aynı zamanda IL-1 ürettiği de bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı M hücresi hem bağışıksal cevabın başlatılmasına hem de devam etmesinde önemli bir yere sahiptir [2].

İmmun Sistem Hücreleri

İmmun sistem hücreleri, kemik iliğinde bulunan pluripotent hematopoetik potansiyelli kök hücreden farklılaşan "myeloid progenitör" ve "lenfoid progenitör" hücrelerinden gelişirler. Kök hücrelerin farklı yönde gelişmesi ile;

1. **Myeloid progenitor hücreden**, granülositler (nötrofil, bazofil, eosinofil), monosit/ makrofajlari dentritik hücreler ve mast hücreleri

2. **Lenfoid progenitor hücreden**, T, B lenfositler ile NK hücreleri oluşurlar (Tablo 2), [2].

Tablo 2. İmmun Sistem Hücreleri ve Progenitörleri

Myeloid Progenitör Hücre	• Granülosit ◦ Nötrofil ◦ Eozinofil ◦ Bazofil Ve Mast Hücresi • Monosit/Makrofaj ◦ Kupffer Hücresi (Karaciğer) ◦ Alveolar Makrofajlar (Akciğer) ◦ Mikroglial Hücreler (Santral Sinir Sistemi) ◦ Osteoklast (Kemik) ◦ Langerhans Hücreler (Epidermis) • Dendirtik Hücre
Lenfoid Progenitör Hücre	Lenfosit • T Lenfosit • B Lenfosit • NK Hücreleri

[Demirbakan ve Kayar, 2022].

Granulositler

Nötrofil granulositler, dolaşımdaki tüm lökositlerin yaklaşık % 70'ni oluştururlar. İnflamasyon bölgesine damarlardan kitleler halinde çıkarak ilk ulaşan hücrelerdir. Bakterileri fagosite etmek ve sahip oldukları lizozomal enzimler (laktoferrin, hidrolaz, miyeloperoksidaz) yoluyla parçalanmasından sorumludurlar. Akut fazda sayıları normalden 2-3 kat fazlalaşır. Görevleri gereği granüllerini kaybeden nötrofil granulositler kısa sürede ölüme sürüklenirler. Eozinofiller ve bazofiller, alerjik inflamasyon, parazitik infeksiyonlarda rol oynayan granülositlerdir. Parazitlere fagositozdan çok, granüllerinden dış ortama salgıladıkları maddeler ile etki ederler. Yüzeylerinde IgE reseptörü taşıyan bazofiller alerjik inflamasyonda görev alırlar [2].

Mast hücreleri

Bağ doku kökenli hücrelerdir. Bazofil granulositlerde olduğu gibi yüzeylerinde IgE antikorlarının bağlandığı reseptörler bulunur. Alerjik reaksiyonlarda IgE antikorları hücre yüzeyindeki reseptörlere bağlanarak, mast hücrelerinden histamin ve heparin salınımına ve hipersensivitenin şekillenmesine neden olurlar.

Monosit ve Makrofajlar

Makrofajlar kuvvetli diyapedez ve fagositöz yapma yetenekleri ile monositlerden farklıdırlar. Monositler, makrofajların kandaki farklılaşmamış öncülleridir. Monositler sekunder lenfoid organlara yerleşip antijenlerle karşılaşınca aktifleşip makrofajlara dönüşürler. Farklı doku ve organlara yerleşmiş makrofajların değişime uğramasıyla farklı isimler alan hücreler vardır. İçerik ve şekilleri farklı olsa da hepsinin görevleri aynıdır. Bu özelliklerinden dolayı bunların tamamı "Mononükleer fagositler" olarak isimlendirilir. Karaciğerde 'Kupffer' hücreleri, deride "Langerhans" hücreleri, alveollerde "alveolar makrofajlar", beyinde "mikroglial hücreler", böbrekte "mezenşimal hücreler" ve kemikte "osteoklastlar" bu sisteme dahil olan hücrelerdir. Fonksiyonlarına göre makrofajlar, "fagositik makrofajlar" ve "antijen sunan hücreler" olarak gruplandırılırlar. Fagositik makrofajlar, antijenin fagositozu ve öldürülmesinde, antijen sunan hücreler ise, antijenin fagositozu, işlemlenmesi ve T hücrelerine sunulmasında görev alırlar. Monosit/makrofajların yüzeyinde antijen tanınması ve T hücrelerine sunulmasında görevli MHC-I, MHC-II, TLR gibi çok çeşitli moleküller bulunmaktadır. Mikroorganizmaların makrofajlarca fagositozu sonucu IL-1, IL-12, TNF gibi sitokinler salgılanır. Makrofajlar salgıladıkları çeşitli kemokinlerle dentritik hücreler, NK hücreleri ve T

lenfositlerin inflamasyon bölgesine çekilmesini sağlayarak lokal inflamatuvar cevabı güçlendirirler [2].

Antijen sunucu hücreler (ASH)

Bu hücreler antijen ile ilk karşılaşan ve onları lenfositlere sunan hücreler olarak bağışıksal cevapta ilk adımı başlatan hücrelerdir. Sunuculuk görevi yapan makrofajlar tarafından alınan antijenlerde fagositoz olayındaki gibi parçalama ve sindirme işlemi oluşmaz. Antijenler sunucu hücrelerde henüz tam anlaşılamamış özel bir hazırlık dönemi geçirirler. Daha sonra bu antijenleri, lenfositlere sunarlar ve bağışıksal cevabı başlatırlar. Antijen sunuculuk görevi yapan makrofajlarda, fagositoz yapan makrofajlardan farklı olan yüzeyel reseptörler bulunur. Ayrıca B-lenfosit, damar endotel hücresi, derideki langerhangs hücreleri de antijen sunuculuk yaparlar. Özet olarak, makrofajlar, organizmada ya fagositoz işlevleri ile temizlenmesi gereken maddeleri ortadan kaldırarak vücudun özgül olmayan savunmasında önemli bir rol alırlar, ya da antijen sunuculuk görevi yaparak bağışıksal cevabın başlamasını sağlarlar [4].

Dentritik hücreler

İnce dentritik sitoplazmik uzantıları olan hücrelerdir. Bunların iki farklı fonksiyonel tipi vardır.

İnterdigitating dentritik hücreler (epidermisteki benzer hücreler langerhans hücreleri) Yüksek miktarlarda klas II MHC ve ko-stimülatif moleküller eksprese eden non-fagositik hücrelerdir. Bu hücreler lenfoid dokularda, kalp ve akciğer gibi organların interstisyumunda dağılmışlardır. Bunlar naif/tecrübesiz T hücreleri için belki de en iyi ASH' lerdir.

Folliküler dentritik hücreler isimlerinden de anlaşıldığı gibi, dalak ve lenf nodüllerinin folliküllerinin germinal merkezlerinde lokalizedirler. Bu hücreler IgG için Fc reseptörleri taşır ve bu nedenle antikorla bağlanmış antijenleri yakalarlar. Antijenler lenfoid dokularda böyle kalabilirler ve bu da immün hafızanın idamesini kolaylaştırır. Bu çeşit hücreler süregelen immün cevaplarda önemlidirler [5].

Lenfositler

Kemik iliği kök hücrelerinden gelişen bağışıklık sisteminin en önemli hücreleridir. Primer lenfoid organlarda (timus veya kemik iliği) olgunlaşarak kan yolu ile lenfoid doku ve organlara göç ederler. Lenfositler antijene özgü reseptör taşıyan tek hücre grubudur. Kazanılmış bağışıklığı düzenleyen hücrelerdir. Morfolojik olarak birbirlerine çok benzemelerine karşın, fonksiyonel, klon bakımından ve fenotipik yönden birbirlerinden farklıdırlar. Tüm lenfositler

kemik iliğindeki kök hücrelerden gelişirler ancak B lenfositler kemik iliğinde olgunlaşırken, T lenfositler timusta olgunlaşırlar.

B hücreleri antikor üretebilen lenfositlerdir. Humoral bağışıklığı düzenlerler. B hücrelerinin yüzeylerinde antijenleri tanıyan ve hücre aktivasyonunu başlatan, aynı zamanda antijen reseptörü olarak da görev yapan "antikorlar -IgM ve IgD sınıfı " bulunur. Organizma bir antijen ile karşılaştığında yüzeyinde spesifik reseptör yoluyla B-lenfositler uyarılarak plazma hücresine dönüşür ve o antijene özgü çok miktarda immunglobulin sentezlenir.

T hücreleri ise yalnızca peptid yapılı antijenleri tanıyarak "hücresel immun cevabı" oluştururlar. Peptid yapılı antijenler majör histokompatibilite antijen (MHC) adı verilen özel peptid sunan moleküllere bağlı durumdadırlar. Bu moleküller antijen sunan hücrelerde bulunurlar. T-hücre yüzeyinde antijenleri spesifik tanıyan "T hücre reseptörü (T Cell Reseptor, TCR) bulunmaktadır. Her bir T lenfosit tek TCR taşır. Binlerce antijene yanıt verebilecek binlerce çeşit T lenfosit immun sistemde bulunur. Antijen ile karşılaşmada yüzeyinde bu antijene özgü spesifik reseptörü olan T-lenfositleri uyarılır ve T lenfositler başkalaşıma uğrayarak o antijene duyarlı T-lenfositler oluşturulur.

T lenfositlerin iki alt grubu mevcuttur. Bunlar, yardımcı (Th) ve sitotoksik T lenfosit (Tc) 'lerdir. Yüzeyinde yüzey ko-reseptörü CD4+ olan T hücreleri, antikor yapımında B lenfositlere, fagositozda fagositer hücrelere yardım ettikleri için yardımcı T lenfositler, yine yüzeylerinde CD8+ olan T hücreleri ise, hücre içi mikroorganizmaları öldürdüğü ve bazı başka hücreleri de lizise uğrattığı için sitotoksik veya sitolitik T lenfositler adını alırlar. CD4+ T hücreleri MHC-II molekülleriyle, CD8+ T hücreleri ise MHC-I molekülleriyle sunulan antijenleri tanıyarak kazanılmış immun cevapta görev alırlar [2].

Stresin İmmun Sistem Üzerine Etkisi

Stres ve bağışıklık sistemi arasındaki ilişkiyi belirlemeye yönelik olarak; sınav, ölüm, boşanma, işsizlik ve Alzheimer hastalığı olan bir akrabaya bakma, vb gibi çok çeşitli olumsuz faktörleri yaşayan farklı kişiler üzerinde, stresin bağışıklık sistemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Genel olarak, bu çalışmalar, stresin hem dolaşımdaki lökositlerin sayısında hem de kandaki antikor miktarındaki değişikliklere neden olduğunu göstermektedir. Dahası, stres bağışıklık hücrelerinin işleyişindeki değişikliklere de neden olmuştur. Stres yaşayan bireylerde hem lenfosit proliferasyonunda, hem de doğal öldürücü hücre (NK) aktivitesinde büyük bir azalma gözlenmiştir. Stresin süresi ile bağışıklık değişikliği miktarı arasında bağlantının varlığı da gözlenmiştir. Örneğin, stres ne kadar uzun olursa, belirli lökosit türlerinin sayısındaki azalma o kadar büyük olmaktadır. Ayrıca kişilerarası stresin (ölme veya boşanma gibi), sınavlar veya

işsizlikten kaynaklanan stresle karşılaştırıldığında farklı bağışıklık sonuçları ürettiği gözlenmiştir [6].

Olumsuz psikolojik durumların (anksiyete ve depresyon gibi) bağışıklık sistemi üzerindeki etkileri araştırma konusu olmuştur. Sonuçlar, depresif ve endişeli ruh hali durumlarının, lenfosit proliferasyonu ve doğal öldürücü (NK) hücre aktivitesindeki azalmaların yanısıra kandaki lökosit miktarında ve kanda dolaşan antikor miktarındaki azalmaya neden olduğunu göstermiştir. Bunlara ilaveten, vücudun belirli bir maddeye karşı antikor üretme yeteneğinin, bireyin yaşadığı kaygı seviyesiyle ilişkili olduğu gözlenmiştir. Fizyolojik olarak, yaşanılan stresin hipotalamik-hipofiz-adrenal eksen ve sempatik sinir sistemi dahil olmak üzere çeşitli sistemlerin aktivasyonunu etkilemesi kaçınılmazdır. Strese bağlı olarak bazı spesifik hormonların, yani kortizol ve katekolaminlerin (epinefrin ve norepinefrin) kan seviyelerinin yükselmesine neden olmuştur. Bu hormonların kan seviyeleri bağışıklık fonksiyonu ile ilgilidir. Örneğin, kortizol ve epinefrindeki akut artışlar, dolaşımdaki lökosit sayısındaki azalmalarla ilişkilidir. Kortizol ve epinefrinde akut artışlar olduğunda lenfosit proliferasyonu ve doğal öldürücü (NK) hücre aktivitesinde azalmaya neden olmuştur. Stres altında salınan diğer hormonlar - büyüme hormonu, prolaktin ve doğal opiatlar (beta endorfin ve enkefalin) gibi hormonların bağışıklık sistemini etkilemede rol oynadığı gözlenmiştir. Hücresel düzeyde, bu hormonların lökositler üzerindeki reseptörlere bağlanarak onları olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir [6]

Stresin belirli davranışlarla ilişkisini araştıran çalışmalarda ise stresli insanların daha az uyuma, daha az egzersiz yapma, daha zayıf diyetlere sahip olma, daha fazla sigara içme, alkol ve diğer ilaçları stresli olmayan insanlardan daha sık kullanma eğiliminde oldukları gözlenmiştir. Bu davranışların hepsinin bağışıklık sistemini etkilediği gösterilmiştir. Strese bağlı bağışıklık sistemindeki bu değişikliklerin yorumlanması zordur. Bazı insan hastalıklarında (kanser, kronik viral infeksiyon veya otoimmün hastalıklar gibi) azalmış doğal öldürücü hücre (NK) aktivitesi belirgin olsa da, böyle bir düşüşün doğrudan sağlık sonuçları belirlenememiştir. Azalmış lenfosit proliferasyon cevabı, yaşlılar arasında artan mortalite seviyeleri ve artan sayıda hastaneye yatış ile ilişkilidir, ancak bağışıklık sistemi tarafından aracılık edilen spesifik hastalıklarla net bir bağlantı yoktur. Bununla birlikte, stresin sağlık üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu, en azından, vücudun bağışıklık sistemi üzerinde olumsuz etkileri olduğu açıktır [6].

KAYNAKLAR

1-SONGU, M, KATILMIŞ, H. (2012), Enfeksiyondan korunma ve immun sistem, *J. Med Updates* 2 (1): 31-42.

2-DEMİRBAKAN, H, KAYAR, B. (2022), İmmunolojiye giriş, immünolojide rol alan organ ve hücreler*, Sağlık bilimlerinde klinik mikrobiyoloji,* (S. 235-249), Akademisyen yayınevi.

3https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/93309/mod_resource/content/0/Ba%C4%9F%C4%B1%C5%9F%C4%B1kl%C4%B1k%20Sistemi1-Giri%C5%9F.pdf (Erişim Tarihi: 29.11.2022). **URL-1**

4-http://bizdosyalar.nevsehir.edu.tr/37e65b238b9b3a814b09915e8b11a 006/2-sinif-immun-sistemin-yapisi.pdf (Erişim Tarihi: 29.11.2022). **URL-2**

5-https://personel.omu.edu.tr/docs/ders_dokumanlari/1329_53939_305.pdf (Erişim Tarihi: 29.11.2022). **URL-3**

6-HERBERT, T.B. (1994), Stress and immune system. *World Health,*47 (2), 4-5.

MİLLİ GÜÇ FAKTÖRLERİNİN TOPSIS VE VIKOR YÖNTEMLERİYLE KARŞILAŞTIRMALI DEĞERLENDİRİLMESİ

Serdar ÖZTÜRK[1]
İnci Zaim GÖKBAY[2]

İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enformatik Bölümü,
İstanbul-Türkiye, ORCID: 0000-0001-7740-0107,
serdarozturk@ogr.iu.edu.tr

Dr. Öğr. Üyesi İnci Zaim GÖKBAY, İstanbul Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü, Enformatik Bölümü, İstanbul-Türkiye,
ORCID: 0000-0002-4488-1642, inci.gokbay@istanbul.edu.tr

1. GİRİŞ

Orta çağ dönemi aristokrasi düzeninin işçi sınıfıyla yıkılması, mutlak monarşiyle yönetilen devletlerde ademi merkeziyetçi yönetimlerin benimsenmesine neden olmuştur. Endüstri devrimleri toplumların sırasıyla tarım, sanayi ve bilgi toplumuna dönüşmesine sebep olmuş ve bu dönüşüm; siyasi, toplumsal, ekonomik vb. değişimleri beraberinde getirmiştir (Tocqueville, 1995). Zaman içerisinde yaşanılan bu deneyimler güç kavramları üzerinde de değişime neden olmuştur. Bu değişim, güç kavramının form değiştiren dinamik yapısını açıklamaktadır. Dinamik yapıdaki güç kavramı nedeniyle farklı dönemlerde farklı kişiler tarafından birçok milli güç (MG) tanımlaması yapılmıştır. Örneğin; Deutsch (1968)'e göre MG, çatışmalarda üstün gelme ve engelleri aşma yeteneğidir. Sulivan (1990) ise diğer ülkeleri etkileyen büyüklük olarak tanımlamıştır. Keohane ve Nye (1997) göre MG; bir aktörün diğerine normalde yapamayacağı bir şeyi yaptırabilme yeteneğidir. Heinz ve Frühling (1999) ise gözlemlenen dönemde, gücün kazanılmasını ve sürdürülmesini teşvik etmek için, ulusun etkin bir şekilde kullandığı her şeyin bütünleşik ifadesi olarak tanımlamışlardır.

Milli güç kavramının ihtiva ettiği güç unsurları konusunda da birçok araştırmacı farklı yaklaşımlar sunmuştur. Morgenthau (1948), hükümetin kalitesi, siyasi istikrar, ulusal moral ve halk desteğinin MG belirleyicileri arasında olduğunu gözlemlemiştir. Sönmezoğlu (2014) yapmış olduğu çalışmada, gücün kapasite boyutu olarak askeri, ekonomik, nüfus ve coğrafya olmak üzere başlıca dört öğeden söz edilebileceğini belirtmektedir. Lieber (2012) ise; nüfus, doğal kaynaklar, ekonomi, bilimsel araştırma ve teknolojik yetenekler, askeri güç ve göçmenlerin tercih ettiği ülke verilerinden yola çıkarak araştırma yapmıştır. Moore (2014), MG bir ulusun ekonomik gücü olarak tanımlanabileceğini ve ülkelerin gayri safi yurtiçi hasılasının (GSYİH) veya gayri safi milli hasılasının (GSMH) ölçülmesinin, MG karşılaştırılması için yeterli olduğunu öne sürmüştür. Brooks ve Wohlforth (2015), MG ölçümü için; askeri, ekonomik ve teknolojik kapasite verilerini değerlendirmişlerdir. Şekil 1'de MG kavramı ile ilgili yapılan tanımlamalarda yer alan güç unsuru dağılımları sunulmaktadır.

Şekil 1. Literatür Tanımlarında MG ve Unsur Dağılımları

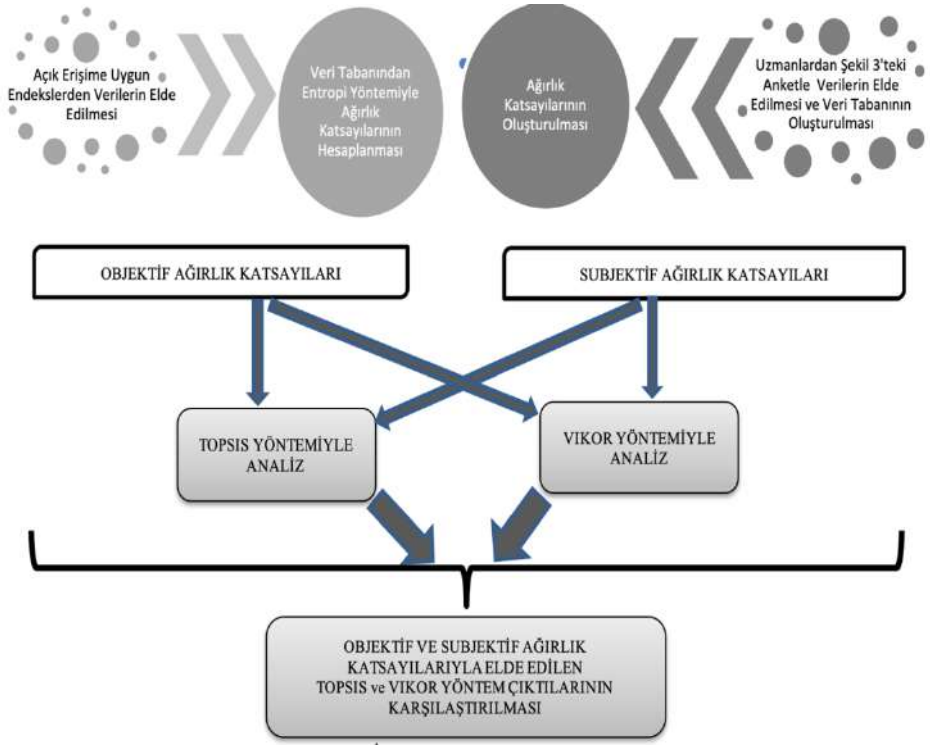
Dolaysıyla bunca farklı açıdan yapılan gücün tanımlarına bakıldığında milletlerin özellikle kalkınma planlarında bu tanımlanan unsurları göz önünde bulundurarak yatırımlar veya yönelimler yapmaya karar vermeleri gerektiğini ifade edebiliriz. Karar verme geleceğe yönelik tahminlerde bulunarak alternatifler arasından en iyi olanı seçebilme kapasitesidir. Doğruluğu veya uygulanabilirliği matematiksel modellerle ölçülmektedir. Son yıllarda yaşanan teknolojik gelişimler birçok alanda karar verme ve öngörme için; çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemleri, matematik model tabanlı öngörme, kümeleme ve sınıflandırma algoritmaları, gözetimli ve gözetimsiz makine öğrenme yöntemleri gibi yöntemlerin etkin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu kapsamda MG tanımlanması üzerine çalışmalar yapan bilim insanlarının görüşlerinden hareketle MG matematik modellerin kullanılmasıyla model ifadesine dönüşümünün sağlanması, model çıktılarının literatür ve güncel gelişmelerle karşılaştırılmasına yönelik öğrenme, öngörme tabanlı çalışmalar incelenmiştir. Ünal tarafından 2005 yılında sunulan 'Stratejik Karar Verme Modelleri' adlı tez çalışmasında MG unsurları kavramının somut olarak değerlendirilebilmesi ihtiyacı kapsamında stratejik karar verme modülü (SKVM) olarak adlandırılan doğrusal modele dayalı bir karar destek sistemi tasarlanmıştır. Dönemin Milli Güvenlik Kurulu tarafından geliştirilen MG yaklaşımından hareketle; ekonomik güç, insan gücü, coğrafi güç, askeri güç, psikososyal güç, teknolojik güç, politik ve idari güç olmak üzere yedi güç unsuru modelleme için kullanmıştır. Çalışmanın veri tabanı, ABD Merkezi Haber Alma Teşkilatına ait resmî web sitesinde yayınlanan '*The World Fact Book*' serisinin son 5 yıllık verilerinden oluşturulmuştur. Doğrusal model çıktılarından faydalanılarak ülkelerin MG unsurları karşılaştırılmış ve karar vericiye gerçek bir karar ortamı sağlanması hedeflenmiştir (Ünal, 2005). Ancak ilerleyen zamanda benzer bir çalışma farklı veri tabanlarının kullanılmasıyla,

gelişmiş matematik yöntemlerin ya da ÇKKV yöntemlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilmemiştir. Biçer tarafından 2019 yılında yayınlan tez ve İnan ve Biçer tarafından 2020 yılında hazırlanan çalışmalarda; ulusal güç endeksleri oluşturularak ulusların güç, kaynağı olarak hangi stratejilerden beslendikleri ortaya koyulmaya çalışılmıştır (Biçer, 2026), (İnan ve Biçer, 2020). Bu çalışmada ise ÇKKV yöntemlerinden yaygın olarak kullanılan TOPSIS ve VIKOR ile milli güç analizi hedeflenmiştir. Çalışmayla; elde edilen sıralama sonuçları kadar ÇKKV yöntemleriyle güçlü ülke kategorisinin matematiksel olarak ifade edilebilmesi hedeflenmiştir. Gelişen teknoloji, ülkelerin MG'lerine gerek donanımsal gerekse de yazılımsal olarak hızla katkı sağlamaktadır. Ancak literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde bu hızlı gelişimi analiz edebilecek, stratejik planlamalar yapmaya destek verebilecek, MG'nin matematiksel modelle ifadesine yönelik yaklaşımların, onu oluşturan yapılanmanın gerisinde kaldığı gözlemlenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen ön çalışma niteliğindeki çalışmamızda, girişte yer alan ağırlık katsayılarının objektif veya sübjektif olmasının çıkışa etkisini ve TOPSİS ve VİKOR olmak üzere iki farklı matematiksel yaklaşımla çıktıyı oluşturan çok kriterli karar verme yöntemiyle çıkış sonuçlarını karşılaştırmaktır.

2. METEDOLOJİ VE UYGULAMA

2.1. Ağırlık Katsayılarının Oluşturulması

Çalışmada iki farklı ÇKKVY çıktısının karşılaştırılmasının yanı sıra objektif veya sübjektif ağırlık katsayılarının oluşturulmasının elde edilecek çıktıyı ne kadar etkileyeceğinin değerlendirmesi amaçlanmıştır (Shemshadi vd. 2011). Bunun için iki farklı yöntemle veri tabanı oluşturulmuş ve ağırlık katsayıları hesaplanmıştır. Çalışma boyunca takip edilen işlem basamakları Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu bölümde; entropi ve uzman görüşüne dayanarak elde edilen ağırlık katsayılarının oluşturulma aşamaları anlatılacaktır.



Şekil 2. İşlem Adımları Gösterim Şeması

2.1.1. Objektif Sınıfındaki Ağırlık Katsayılarının Oluşum Basamakları

Bu bölümde objektif olarak sınıflandırılacak entropi yöntemine dayalı ağırlık katsayılarının elde edilmesi için takip edilen basamaklar anlatılmaktadır. İlk adımda açık erişim kaynaklarından bilgilerin toplanması, modele uygun hale getirilmesi ve açık erişim kaynağı veri tabanı (A_VT) oluşturulması, ikinci adımda veri tabanından entropi yönteminin kullanılmasıyla entropi tabanlı ağırlık katsayılarının hesaplanması açıklanacaktır.

2.1.1.1. Açık Erişim Veri Tabanının Oluşturulması

A_VT; erişime açık çeşitli kaynaklardan elde edilen bilgilerden oluşmaktadır. Kaynaklardan elde edilen veriler; ekonomik güç (EG), askeri güç (AG), doğal kaynaklar (DK), psikososyal güç (PSG), teknolojik güç (TG), yumuşak güç (YG), politik güç (PG) ve terörizm (T) olarak sınıflandırılmış ve modellemeye uygun bir yapıya getirilmiştir. Terörizm dışındaki tüm güç unsurları hesaplamalara pozitif olarak dahil edilmiştir. Terörizmin ülke gücüne etkisi sonuçları da göz önünde bulundurularak negatif olarak hesaplanmıştır. Seçilen her bir güç unsuruna ait endeks verileri ve elde edilen kaynaklar Tablo 1'de gösterilmektedir.

A_VT; herhangi bir deneyim içermeyen, amacına uygun veri toplama ölçek veya araçlarının kullanılmasıyla elde edilen bilgileri barındırmaktadır. Bu veri tabanından yaygın kullanımı olan belirsizliğin ölçütü, entropi ile ağırlık katsayıları oluşturularak iki modele giriş olarak verilmiştir. Bu ağırlık katsayıları objektif sınıfında yorumlanmış ve değerlendirilmiştir.

Tablo 1.

Veri Tabanında Kullanılan Ana ve Alt Kırınımlar ve Verilerin Elde Edildiği Açık Erişim Kaynak Bilgileri

MG Ana Kırınımları	**Kapsadığı Alt Kırınımlar**	**Açık Erişim Kaynağı**
Askeri Güç	Asker sayısı, Savunmaya yaptığı yatırımlar, Silah sitemleri vb.	Global Firepower (GFP) (2021), 'Military Strength Ranking'
Ekonomik Güç	GSYİH İş gücü miktarı, Merkez bankası verileri, Ekonomik hareketlilik, Temel göstergeler vb.	World Economic Outlook Database (2021)
Teknolojik Güç	ARGE çalışmaları, Patent başvuru sayıları Bilimsel yayın sayısı vb.	Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) (2021), 'Main Science and Technology Indicators'
Doğal Kaynak	Enerji kaynakları, Yer altı zenginlikleri vb.	Natural Resource Governance Institute (2021) 'Resource Governance Index' The Global Economy (2021); 'Natural resources income'
Politik Güç	Siyasal sistem, Liderlik, Ülkedeki parti sayısı, Hükümet etkinliği, Demokrasi, Hükümet etkinliği, Yolsuzluk kontrol sıralaması	The Global Economy (2021) 'Government effectiveness index'
Psikososyal Güç	Ulusal moral, Gelir dağılımı, Yaşam maliyeti, Satın alma gücü, Toplumsal uyum vb.	Numbeo (2021) 'Quality of Life Index'
Yumuşak Güç	Kültür, Katılım, İş birliği, Bilgi işleme, İletişim vb.	Brand Finance (2021 'Global Soft Power Index'
Terörizm	Terörizm	The Institute for Economics and Peace (2019) 'Global Terrorism Index'

Farklı otoritelerce geliştirilen endeks verileri arasında standart bir yapı bulunmamaktadır. Her endeks kendi otoritesinin belirlediği skalalara göre hazırlanmıştır. Öztürk ve Gökbay'ın önceki çalışmasında detaylı olarak açıkladığı üzere; seçilen her bir kriter için tablo 1'de gösterilen endeks verilerinin analiz için anlamlı hale getirilmesi amacıyla, 0 ile 10 arasındaki skala karşılıkları hesaplanarak standart bir yapıya indirgenmiştir (Öztürk ve Gökbay, 2022). Böylece erişime açık olan çeşitli veri tabanlarından elde edilen ham endeks verileri, veri analizine uygun biçimde birleştirilmiş ve kullanıma uygun veri tabanı haline dönüştürülmüştür. Tablo 2'de MG analizine dahil edilen ülkeler (ÇKKV modelinde terim anlamında kullanılan haliyle: alternatif) ve bu ülkeler için toplanan verilerden oluşan A_VT kesiti sunulmaktadır.

Tablo 2
A_VT Kesiti

Referans Ülke (Alternatif)	**Güç Unsuru (Kriter)**							
	AG	**EG**	**DK**	**TG**	**PG**	**PSG**	**YG**	**T**
Türkiye Cumhuriyeti	2,85	0,81	0,81	1,68	5,02	6,36	3,01	6,53
Rusya Federasyonu	8,89	1,50	4,61	1,63	4,88	5,12	5,96	4,90
Güney Afrika Cumhuriyeti	1,16	0,27	6,18	1,18	5,68	6,60	2,25	4,51
Japonya	4,00	1,96	0,16	6,28	8,36	8,40	8,26	2,29
Birleşik Krallık	3,49	1,07	8,82	3,18	7,68	8,14	8,67	5,40
Amerika Birleşik Devletleri	10,00	7,30	7,30	6,00	8,16	8,61	10,00	5,69

2.1.1.2. Entropi Yöntemi ile Katsayı Hesaplanması

Entropi kavramı, termodinamikte düzensizliğin ve dağınıklığın bir ölçütü olarak bilinmektedir. Shannon (1948), entropi kavramından yola çıkarak, enformasyon entropisi modelini geliştirmiştir. Enformasyon teorisinde entropi, rassal değişkenlerin belirsizliğinin ölçütü olarak tanımlanmaktadır (Hong vd. 2011). Entropi yönteminde, sübjektif değerlendirmelere gerek duyulmaksızın alternatifler hakkında skor üretilerek objektif sonuç elde edilebilmektedir (Alp vd. 2015). Bu yöntemle kriter ağırlıklarının elde edilmesinde başlangıç matrisinin kullanılması yeterlidir (Özdağoğlu vd. (2017). Başlangıç matrisi ifadesi 'girdi matrisi' veya 'karar matrisi' olarak ifade edilmektedir. Çalışmamızda makine öğrenmesi ve karar verme algoritmalarında yaygın kullanılan karar matrisi terimi kullanılmıştır. Entropi yönteminde ilk olarak denklem (1) ile gösterilen karar matrisi oluşturulmuştur.

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ X_{m1} & X_{m2} & \cdots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

Elde edilecek ağırlık katsayılarının hassasiyetinin arttırılması için dünyanın farklı coğrafyalarından Türkiye de dahil olmak üzere altı ülke seçilmiştir. Ülke (alternatif) seçiminde veri tabanına girilen endeks verilerinin tam olduğu ülkeler arasında seçim yapılmasına dikkat edilmiştir. Karar matrisi Tablo 3 ile gösterilmiştir.

Tablo 3

A_VT Karar matrisi

Güç Kodu / **Referans Ülke**	Max	Max	Max	Max	Max	Max	Max	Min
	AG	**EG**	**DK**	**TG**	**PG**	**PSG**	**YG**	**T**
Türkiye Cumhuriyeti	2,85	0,81	0,81	1,68	5,02	6,36	3,01	6,53
Rusya Federasyonu	8,89	1,50	4,61	1,63	4,88	5,12	5,96	4,90
Güney Afrika Cumhuriyeti	1,16	0,27	6,18	1,18	5,68	6,60	2,25	4,51
Japonya	4,00	1,96	0,16	6,28	8,36	8,40	8,26	2,29
Birleşik Krallık	3,49	1,07	8,82	3,18	7,68	8,14	8,67	5,40
Amerika Birleşik Devletleri	10,0	7,30	7,30	6,00	8,16	8,61	10	5,69

Karar matrisi aşağıdaki formülden (Denklem 2) faydalanılarak normalize edilmiştir. Denklemde "i" ile alternatifler, "j" ile kriterler ve "r" ile normalize edilen değerler gösterilmektedir. Denklem (2) yardımıyla gerçekleştirilen normalizasyon işlemi sonucunda hesaplanan $R = [r_{ij}]_{mxn}$ değerleri Tablo 4 ile gösterilmiştir.

$$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=1}^{j} x_{ij}} \quad (2)$$

Denklemde yer alan "k" ile entropi katsayısı, "r" ile normalize edilmiş değerler ve "$\boldsymbol{e_j}$" ile entropi değeri ifade edilmektedir. Bu adımda elde edilen tüm $\boldsymbol{e_j}$ değerleri Tablo 4, ($\boldsymbol{d_j}$) değerleri Tablo 5 ile gösterilmiştir.

$$\boldsymbol{e_j = -k \sum_{j=1}^{n} r_{ij}.\ln(r_{ij})\ (i = 1, 2, \dots, m\ ve\ j = 1, 2, \dots, n)} \qquad (\mathbf{3})$$

$$\boldsymbol{d_j = 1 - e_j (i = 1, 2, \dots., m\ ve\ j = 1, 2, \dots., n)} \qquad (\mathbf{4})$$

Tablo 4

Güç Unlarına İlişkin e_j Değerleri

AG	EG	DK	TG	PG	PSG	YG	T
0,8857	0,7363	0,8254	0,8925	0,9859	0,9910	0,9356	0,9768

Tablo 5

Güç Unlarına İlişkin d_j Değerleri

AG	EG	DK	TG	PG	PSG	YG	T
0,1143	0,2637	0,1746	0,1075	0,0141	0,0090	0,0644	0,0232

Entropi kriter ağırlıkları denklem (5) yardımıyla hesaplanmıştır. Formülde e_j entropi değerlerini, w_j ise ağırlık değerlerini ifade etmekte olup ağırlık değerleri Tablo 6 ile gösterilmiştir.

$$w_j = \frac{1 - e_j}{\sum_{i=1}^{n}(1 - e_j)} \qquad (5)$$

Tablo 6

Entropi Ağırlık Değerleri

AG	EG	DK	TG	PG	PSG	YG	T
0,1483	0,3421	0,2265	0,1395	0,0183	0,0117	0,0836	0,0301

2.1.2. Sübjektif Sınıfındaki Ağırlık Katsayılarının Oluşum Basamakları

Bu bölümde sübjektif olarak sınıflandırılacak uzman görüşüne dayalı ağırlık katsayılarının elde edilmesi için takip edilen basamaklar anlatılmaktadır. İlk olarak mesleki deneyimleri belirli kriterlere uyan uzmanlara ulaşılmış ve Şekil 3'te A_VT'da elde edilen bilgilerle eş değer ağırlık katsayılarının oluşması için oluşturulan 5'li likert tipindeki anket uygulanmıştır. Sonrasında uzman görüşüne dayalı veri tabanı (U_VT) oluşturulmuş ve ağırlık katsayıları hesaplanmıştır.

2.1.2.1. Uzman Görüşlerinden Veri Tabanının Oluşturulması

U_VT; askeri alanda en az 18 yıl mesleki deneyime sahip, 35-45 yaş aralığında, mühendis unvanı olan, Bosna Hersek, Afganistan, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti, Azerbaycan gibi çeşitli NATO kadrolarında görev yapmış, komuta ve kurmay eğitimi dahil çeşitli meslek içi eğitim kursları görmüş alanında uzman kişilerin meslek hayatları boyunca edindikleri deneyim ve öngörülerini de katarak5'li likert ile değerlendirmeleriyle oluşturulmuştur.

Milli gücün çok kriterli karar verme sistemleri ile matematiksel modelinin çıkarılması için yapılan analiz çalışması kapsamında uzman görüşlerine ihtiyaç duyulmuştur. Aşağıda listelenen 8 güç unsurunun (kriterin) her birisi için yanda bulunan kutulardan size göre en doğru olanını işaretleyiniz. Kriterler milli güce olumlu veya olumsuz olarak etki edebilmektedir. Teşekkürler.	Etkisi yok	Biraz etkili	Etkili	Çok etkili	Kritik etkili
1. Askeri Güç (asker sayısı, savunma harcamaları, silah sitemleri vb.)	☐	☐	☐	☐	☐
2. Ekonomik Güç (iş gücü miktarı, MB verileri, temel göstergeler vb.)	☐	☐	☐	☐	☐
3. Doğal kaynak (petrol, doğal gaz, elektrik üretimi vb.)	☐	☐	☐	☐	☐
4. Teknolojik Güç (ARGE çalışmaları, patent başvuru sayıları, bilimsel yayın sayısı vb.)	☐	☐	☐	☐	☐
5. Politik Güç (hükümet etkinliği, demokrasi, şiddet ve terörizm sıralaması vb.)	☐	☐	☐	☐	☐
6. Psiko-sosyal Güç (toplumsal hafıza, milli refleks, gelir dağılımı, sağlık, toplumsal uyum vb.)	☐	☐	☐	☐	☐
7. Yumuşak Güç (kültür, eğitim ve öğretim, uluslararası topluma katkı, katılım, iş birliği, bilgi işlem, iletişim, girişim vb.)	☐	☐	☐	☐	☐
8. Terörizm	☐	☐	☐	☐	☐

Şekil 3. U_VT Yapılandırması Kapsamında Kullanılan Anket Formu

2.1.2.2. Uzman Görüşleriyle Ağırlık Katsayıları Hesaplanması

Uzman görüşü yöntemi kapsamında alanda uzman altı kişiye, seçilen sekiz güç unsurunun ağırlık katsayılarının hesaplanabilmesi için anket yapılmıştır. Hazırlanan ankette uzmanlara şekil 3'te sunulan anket uygulanmıştır. Uzman görüşü yöntemi ile güç unsuru ağırlık katsayısı hesabı için öncelikle her bir güç unsuru için etki değerleri toplanmıştır. Altı uzmanın her bir güç unsuru için seçmiş olduğu değerler tablo 7 ile gösterilmiştir. Tabloda her bir güç unsuru için verilmiş cevap sayıları, etkililik oranıyla çarpılarak elde edilen sonuçlar en sağ sütuna girilmiştir. Daha sonra seçilen her bir unsur için uzmanlardan alınan görüşler çerçevesinde oluşturulan puanlar denklem (6) yardımıyla normalize edilmiştir. Tablo 8'da uzman görüşü çerçevesinde elde edilen ağırlık katsayıları listelenmiştir.

Tablo 7

Uzman Görüşleri Karar matrisi

Sıra	Güç Unsurları	Etkisiyok (1)	Biraz Etkili(2)	Etkili (3)	Çok Etkili(4)	Kritik Etkili(5)	TOPLAM
1	**AG**	0	0	1	1	4	27
2	**EG**	0	0	0	2	4	28
3	**DK**	0	2	3	1	0	17
4	**TG**	0	0	1	4	1	24
5	**PG**	0	2	2	2	0	18
6	**PSG**	0	1	2	2	1	21
7	**YG**	0	0	0	4	2	26
8	**T**	0	1	2	2	1	21

$$x' = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=1}^{j} x_{ij}} \qquad (6)$$

Tablo 8

Uzman Görüşleri ile Elde Edilen Normalize Güç Unsuru Ağırlık Katsayıları

AG	**EG**	**DK**	**TG**	**PG**	**PSG**	**YG**	**T**
0,1484	0,1538	0,0934	0,1319	0,0989	0,1154	0,1429	0,1154

2.2. TOPSIS Modeli

Çok kriterli karar analizinde temel olarak alternatiflerin performans sıralaması yapılmaktadır. MG kavramının matematik modelinin çıkarıldığı bu çalışmada öncelikle TOPSIS modeli ile analiz yapılmıştır. TOPSIS modeli ile yapılan hesaplamalara veri setinin hazırlanması (denklem 7) ile başlanmıştır.

$$x_i\big(x_i(j), \dots, x_i(n)\big), \quad i = 1,2,3, \dots . m \quad j = 1,2,3, \dots ., n \tag{7}$$

Çalışmada öncelikle modelde kriter olarak ifade edilen güç unsurları belirlenmiş ve bu unsurlarının MG üzerindeki etkisini ölçümleyen ağırlık katsayıları hesaplanmıştır. Bu ağırlık katsayıları oluşturulan matematik modelde, belirlenecek tüm ülkeler için kullanılabilir niteliktedir. Böylece ağırlık katsayısı hesaplamalarında alternatif olarak belirlenmeyen ülkelerin de ÇKKV yöntemleriyle mili güç analizi gerçekleştirilebilmektedir. MG analizi kapsamında hesaplamalara dahil edilen ülkeler ve toplanan verilerden oluşan karar matrisi Tablo 9'da gösterilmiştir.

Tablo 9
Karar Matrisi

Güç Kodu / **Referans Ülkeler**	Max **AG**	Max **EG**	Max **DK**	Max **TG**	Max **PG**	Max **PSG**	Max **YG**	Min **T**
Türkiye Cumhuriyeti	2,85	0,81	0,81	1,06	5,02	6,36	3,01	6,53
Rusya Federasyonu	8,89	1,5	4,61	1,04	4,88	5,12	5,96	4,9
Güney Afrika Cumhuriyeti	1,16	0,27	6,18	0,83	5,68	6,6	2,25	4,51
Japonya	4	1,96	0,16	3,20	8,36	8,4	8,26	2,29
Yunanistan	1,09	0,1	0,04	1,27	5,68	6,65	2,3	4,17
Birleşik Krallık	3,49	1,07	8,82	1,76	7,68	8,14	8,67	5,41
Irak	0,71	0,24	3,68	0,05	2,36	2,77	0,05	9,24
İran	2,72	0,5	3,68	1,01	4,14	3,71	1,01	4,72
Suudi Arabistan	1,95	0,67	3,42	0,45	5,64	7,53	3,64	5,24
Finlandiya	0,66	0,09	0,15	2,79	8,96	9,52	4,37	2,03
Katar	0,18	0,12	4,34	0,35	6,26	8,12	2,78	0,03

Denklem (8) ile Normalizasyon uygulanmış ve normalize edilmiş karar matrisi tablo 10 ile gösterilmiştir

$$n_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{m} a_{ij}^2}} \tag{8}$$

Tablo 10

Normalize Edilmiş Karar Matrisi

Güç / Kodu Referans (Alternatif Ülke)	Max AG	Max EG	Max DK	Max TG	Max PG	Max PSG	Max YG	Min T
Türkiye Cumhuriyeti	0,0219	0,0914	0,0045	0,0390	0,0131	0,0136	0,0128	0,0235
Rusya Federasyonu	0,0683	0,1693	0,0255	0,0382	0,0127	0,0109	0,0254	0,0176
Güney Afrika Cumhuriyeti	0,0089	0,0305	0,0341	0,0305	0,0148	0,0141	0,0096	0,0162
Japonya	0,0307	0,2212	0,0009	0,1176	0,0218	0,0180	0,0352	0,0082
Yunanistan	0,0084	0,0113	0,0002	0,0467	0,0148	0,0142	0,0098	0,0150
Birleşik Krallık	0,0268	0,1208	0,0487	0,0647	0,0200	0,0174	0,0370	0,0195
Irak	0,0055	0,0271	0,0203	0,0018	0,0062	0,0059	0,0002	0,0332
İran	0,0209	0,0564	0,0203	0,0371	0,0108	0,0079	0,0043	0,0170
Suudi Arabistan	0,0150	0,0756	0,0189	0,0165	0,0147	0,0161	0,0155	0,0188
Finlandiya	0,0051	0,0102	0,0008	0,1025	0,0234	0,0203	0,0186	0,0073
Katar	0,0014	0,0135	0,0240	0,0128	0,0163	0,0174	0,0119	0,0001

Denklem 9 ile normalize değerler kriter ağırlıkları ile çarpılarak ağırlıklı karar matrisi hesaplanmıştır. Denklem 10 ve 11 ile her sütun için maksimum ve minimum değerleri belirlenmiştir. Tablo 11 ile ($A+$) ve ($A-$) değerler gösterilmiştir.

$$v_{ij} = r_{ij}.w_{ij} (9)$$

$$A^{+} = \{(max_i v_{ij} | j \in J), (min_i v_{ij} | j \in J)\} (10)$$

$$A^{-} = \{(min_i v_{ij} | j \in J), (max_i v_{ij} | j \in J)\} \quad (11)$$

Tablo 11

Pozitif İdeal (A+) ve Negatif İdeal (A−) Çözümler Matrisi

Pozitif ve Negatif İdeal Çözümler	Max AG	Max EG	Max DK	Max TG	Max PG	Max PSG	Max YG	Min T
($A+$) Entropi Yöntemi	0,0101	0,0757	0,0110	0,0164	0,0004	0,0002	0,0031	0,00001
($A-$) Entropi Yöntemi	0,0002	0,0035	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,00002	0,0010
($A+$) Uzman görüşü	0,0101	0,0340	0,0046	0,0155	0,0023	0,0024	0,0053	0,00001
($A-$) Uzman Görüşü	0,0002	0,0016	0,00002	0,0002	0,0006	0,0007	0,00003	0,0038

Denklem 12 ve 13 yardımı ile Tablo 11'den yola çıkarak maksimum ve minimum ideal noktalara olan uzaklıklar (s_i^+ ve s_i^-)hesaplanmıştır.

$$s_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(v_{ij} - v_j^+)^2} \qquad (12)$$

$$s_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(v_{ij} - v_j^-)^2} \qquad (13)$$

Denklem 14 ile ülkelerin ideal puanları (c_i^+) hesaplanmış ve Tablo 12 ile gösterilmiştir.

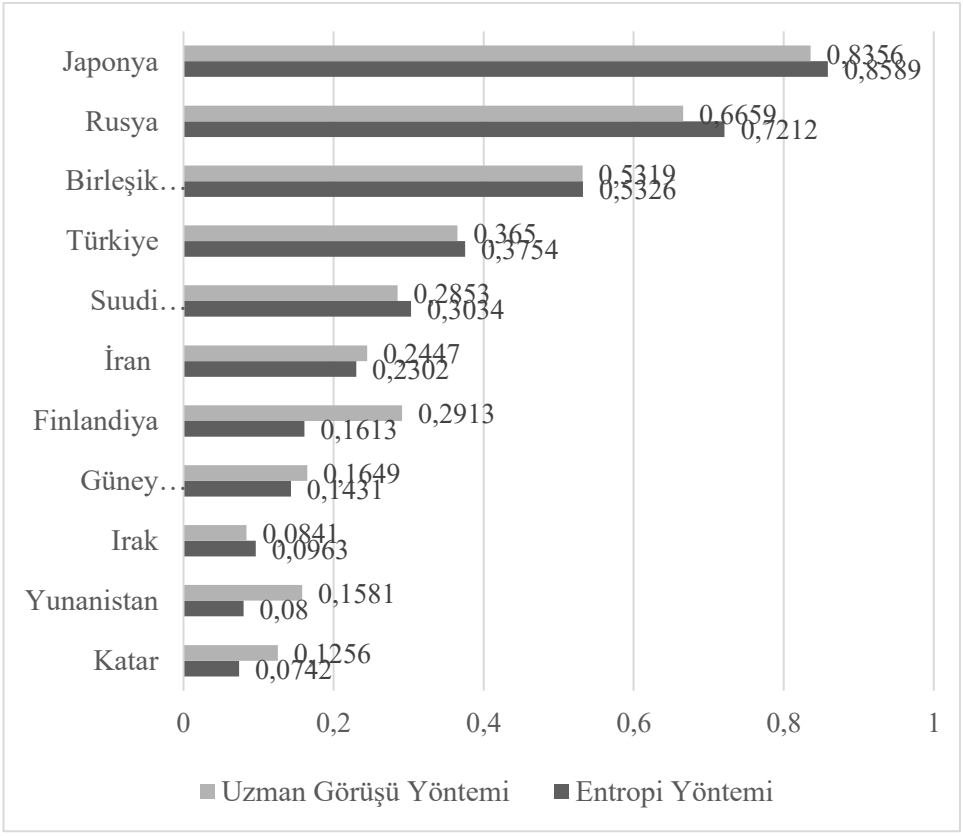
$$c_i^+ = \frac{s_i^-}{s_i^- + s_i^+} \qquad (14)$$

Tablo 12

Entropi ve Uzman Görüşü Yöntemine Göre Alternatiflerin Sıralanması

Referans (Alternatif Ülke)	Entropi Yöntemi				Uzman Görüşü Yöntemi			
	s_i^+	s_i^-	c_i^+,	Sıra	s_i^+	s_i^-	c_i^+,	Sıra
Türkiye Cumhuriyeti	0,0474	0,0285	0,3754	4	0,0243	0,0140	0,3650	4
Rusya Federasyonu	0,0216	0,0559	0,7212	2	0,0137	0,0273	0,6659	2
Güney Afrika Cumhuriyeti	0,0671	0,0112	0,1431	8	0,0331	0,0065	0,1649	8
Japonya	0,0122	0,0742	0,8589	1	0,0072	0,0367	0,8356	1
Yunanistan	0,0739	0,0064	0,0800	10	0,0353	0,0066	0,1581	9
Birleşik Krallık	0,0357	0,0407	0,5326	3	0,0182	0,0207	0,5319	3
Irak	0,0693	0,0074	0,0963	9	0,0356	0,0032	0,0841	11
İran	0,0583	0,0174	0,2302	6	0,0290	0,0094	0,2447	7
Suudi Arabistan	0,0528	0,0230	0,3034	5	0,0277	0,0110	0,2853	6
Finlandiya	0,0737	0,0142	0,1613	7	0,0343	0,0141	0,2913	5
Katar	0,0734	0,0059	0,0742	11	0,0365	0,0052	0,1256	10

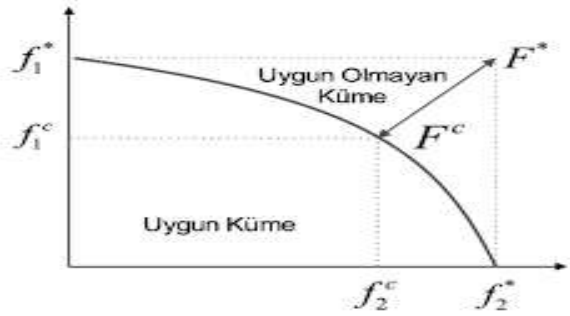
Şekil 4 ile iki farklı yöntemle hesaplanan ideal puan karşılaştırması gösterilmektedir.



Şekil 4. Entropi ve Uzman Görüşü Yöntemleriyle Ağırlık katsayıları hesaplanan Alternatiflerin İdeal Puanları

2.3. VIKOR Modeli

VIKOR modeli (Opricovic, 1998) tarafından, "çok kriterli kompleks sistemlerin optimizasyonu" amacıyla geliştirilmiştir. Bu model, başlangıç aşamasında tercihlerin tam olarak belirlenemediği durumlarda etkin bir araç olarak kullanılmaktadır (Opricovic, 2007). ÇKKV yöntemlerinden biri olan VIKOR yönteminin temeli bir uzlaşılmış çözüme ulaşılması üzerine kurulmuştur (Chu vd. 2007). Şekil 7'de ideal ve uzlaşılmış çözümlerle ilgili, uygun ve uygun olmayan kümeler gösterilmiştir.



*Şekil 5.*İdeal ve Uzlaşılmış Çözümler (Opricovic ve Tzeng, 2004)

VIKOR Modeli ile yapılan hesaplamalara en iyi (f_j^*) ve en kötü (f_j^-) değerlerinin belirlenmesiyle başlanmıştır. Bu kapsamda denklem 15 ve 16 ile gösterilen ilişkiler kullanılmıştır. Belirlenen değerler Tablo 13 ile gösterilmiştir.

$$f_j^* = max_j x_{ij}^* ve\ f_j^- = min_j x_{ij}^* \quad (15)$$

$$f_j^* = min_j x_{ij}^* ve\ \ f_j^- = max_j x_{ij}^* \quad (16)$$

Tablo 13

Her Kriter (Güç Unsuru) İçin En İyi ve En Kötü Değerler

Sıra	Kriterler	(f_j^*)	(f_j^-)
1	Askeri Güç	8,89	0,18
2	Ekonomik Güç	1,96	0,09
3	Doğal kaynak	8,82	0,04
4	Teknolojik Güç	3,20	0,05
5	Politik Güç	8,96	2,36
6	Psikososyal Güç	9,52	2,77
7	Yumuşak Güç	8,67	0,05
8	Terörizm	0,03	9,24

Entropi ve uzman görüşü yöntemi için ayrı ayrı, $S_i$ve $R_i$değerleri denklem (17) ve (18) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$S_i = \sum_{j=1}^{n} wj\ \frac{(f_j^* - x_{ij})}{(f_j^* - f_j^-)} = \sum_{j=1}^{n} w_j . r_{ij} = \sum_{j=1}^{n} v_{ij} \quad (17)$$

$$R_i = max_j \left[w_j \frac{(f_j^* - x_{ij})}{(f_j^* - f_j^-)} \right] = max_j [w_j . r_{ij}] = max_j [v_{ij}] \quad (18)$$

$S^* = min_i S_i$, $S^- = max_i S_i$, $R^* = min_i R_i$, ve $R^- = max_i R_i$olarak ifade edilmek üzere Q_i değeri denklem (19) yardımı ile hesaplanmıştır.

$$Q_i = \frac{v(S_i - S^*)}{S^- - S^*} + \frac{(1-v)(R_i - R^*)}{(R^- - R^*)} \qquad (19)$$

Tablo 14 ve 15 ile entropi ve uzman görüşü yöntemi ile hesaplanan S_j,R_j ve Q_i değerleri gösterilmektedir.

Tablo 14

Entropi Yöntemiyle Ağırlık katsayıları hesaplanmış $\boldsymbol{S_j}$,$\boldsymbol{R_j}$ *ve* $\boldsymbol{Q_i}$ *Değerleri*

	Türkiye	Rusya	Güney Afrika	Japonya	Yunanistan	Birleşik Krallık	Irak	İran	Suudi Arabistan	Finlandiya	Katar
S_j	0,7071	0,3495	0,7048	0,3216	0,8743	0,3420	0,8696	0,7147	0,6936	0,7722	0,7936
R_j	0,2104	0,1086	0,3091	0,2234	0,3402	0,1628	0,3146	0,2671	0,2360	0,3421	0,3366
Q_i	0,5666	0,0252	0,7661	0,2459	0,9960	0,1345	0,9370	0,6950	0,6093	0,9076	0,9152

Tablo 15

Uzman Görüşü Yöntemiyle Ağırlık katsayıları hesaplanmış $\boldsymbol{S_j}$,$\boldsymbol{R_j}$ *ve* $\boldsymbol{Q_i}$ *Değerleri*

	Türkiye	Rusya	Güney Afrika	Japonya	Yunanistan	Birleşik Krallık	Irak	İran	Suudi Arabistan	Finlandiya	Katar
S_j	0,6606	0,4153	0,6596	0,2387	0,7157	0,3357	0,9399	0,7288	0,6293	0,4997	0,6287
R_j	0,1029	0,0904	0,1390	0,0921	0,1530	0,0920	0,1429	0,1269	0,1182	0,1539	0,1514
Q_i	0,3990	0,1260	0,6934	0,0135	0,8337	0,0814	0,9134	0,6374	0,4975	0,6862	0,7586

Entropi ve uzman görüşü ağırlık katsayısına göre ayrı ayrı küçükten büyüğe doğru sıralanmış S_i, R_i ve Q_i değerleri Tablo 16 ve 17'de gösterilmiştir.

Tablo 16

Entropi Yöntemiyle Ağırlık katsayıları hesaplanmış $\boldsymbol{S_j}$,$\boldsymbol{R_j}$ *ve* $\boldsymbol{Q_i}$ *Sıralamaları*

	1.	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**8.**	**9.**	**10.**	**11.**
S_j	Japonya	Birleşik Krallık	Rusya	Suudi Arabistan	Güney Afrika	Türkiye	İran	Finlandiya	Katar	Irak	Yunanistan
R_j	Rusya	Birleşik Krallık	Türkiye	Japonya	Suudi Arabistan	İran	Güney Afrika	Irak	Katar	Yunanistan	Finlandiya
Q_i	Rusya	Birleşik Krallık	Japonya	Türkiye	Suudi Arabistan	İran	Güney Afrika	Finlandiya	Katar	Irak	Yunanistan

Tablo 17

Uzman Görüşü Yöntemiyle Ağırlık katsayıları hesaplanmış $\boldsymbol{S_j}$, $\boldsymbol{R_j}$ *ve* $\boldsymbol{Q_i}$ *Sıralamaları*

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
S_j	Japonya	Birleşik Krallık	Rusya	Finlandiya	Katar	Suudi Arabistan	Güney Afrika	Türkiye	Yunanistan	İran	Irak
R_j	Rusya	Birleşik Krallık	Japonya	Türkiye	Suudi Arabistan	İran	Güney Afrika	Irak	Katar	Yunanistan	Finlandiya
Q_i	Japonya	Birleşik Krallık	Rusya	Türkiye	Suudi Arabistan	İran	Güney Afrika	Finlandiya	Katar	Yunanistan	Irak

Q ölçüsüyle yapılan sıralamada ilk sırayı alan $A^{(1)}$ alternatifi şu iki koşulu sağlarsa uzlaşılmış çözüm olarak önerilebilmektedir. Öncelikle denklem 20'de gösterilen koşulun sağlanması gerekmektedir.

Buna göre, $DQ = \frac{1}{(m-1)}$ olmak üzere;

$$Q\left(A^{(2)}\right) - Q\left(A^{(1)}\right) \geq DQ \qquad (25)$$

Çalışmada; DQ= 1/ (11-1) = 0,1 olarak bulunmaktadır. Japonya alternatifinin uzlaşılmış ortak en iyi çözüm olarak önerilmesi için; 0,1345 -0,0252= 0,1093 değerinin, DQ yani 0,1 değerinden büyük olması gerekir. Bu sıralama özelinde kural bir sağlanmıştır. Bütün alternatifler bu koşul kapsamında hesaplanmıştır. Buna göre; Entropi yöntemiyle ağırlık katsayıları hesaplanan alternatiflerden Rusya, Birleşik Krallık, Japonya ve Türkiye bu koşu sağlarken uzman görüşü yöntemiyle ağırlık katsayıları hesaplanan alternatiflerde bu koşul sağlanmamıştır. Diğer koşul ise uzlaşılan çözümün dengede olmasıdır. Bu kapsamda$A^{(1)}$'in; S_i veya R_i sıralamalarının en az birinde en iyi alternatif olması gerekmektedir. Tablo 18 ve 19 incelendiğinde entropi yöntemi ile ağırlık katsayıları hesaplanan sıralamada ilk iki ülke bu kurala uyarken, uzman görüşü yöntemiyle ağırlık katsayıları hesaplanan sıralamada ilk yedi ülke için bu koşulun sağlandığı görülmektedir. Koşullar incelendiğinde entropi ve uzman görüşü yöntemi ile ağırlık katsayıları hesaplanan alternatifler arasında VIKOR yöntemine göre uzlaşılmış çözüm kümesinde; Rusya, Birleşik Krallık ve Japonya yer almıştır.

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Devletler, MG seviyelerini farklı yaklaşım ve yöntemlerle değerlendirebildikleri ve bu yöntemleri çeşitlendirebildikleri ölçüde güçlü ülke kavramını kendi açısından daha rasyonel şekilde yorumlayabileceklerdir. MG'ye dair elde edilecek bu bilgi, daha hızlı ve doğru karar alma ile strateji üretimi ve yönetim süreçlerini geliştirerek marjinal fayda sağlayacaktır. Bunun yanı sıra değerlendirme ve analizlerin olabildiğince kendi içinde tutarlı ve objektif temellere dayanması yapılacak değerlendirmelerin o oranda gerçeğe yakın olmasına katkı sağlayacaktır. Bu nedenle hesaplamalarda verilecek en önemli karar; gücün hangi kriterler ile ölçülecek ve kriterlerin hangi oranda performans üzerinde etkili olacağı kararıdır. Global güç endeks verilerinin dahil edildiği çalışmada, seçilen MG unsurlarının ağırlıklandırılmasında uzman görüşü ve entropi olmak üzere iki farklı yöntemle hesaplamalar yapılmıştır. Entropi yöntemiyle mevcut veriden yola çıkılarak bilgiliye ulaşılmıştır. Uzman görüşü yönteminde ise herhangi bir endeks verisi olmaksızın, hangi kaynaklardan hangi şekilde veriler toplandığı bilinmeden sadece mesleki deneyim ve birikimler ile ağırlıklandırma yapılmıştır. Uzman görüşünde; kişinin mesleki kariyerini gerçekleştirirken elde ettiği deneyimlerle oluşturduğu şu an, geçmiş ve gelecekle ilgili beklenti verisi yer almaktadır. Uzmanlar ağırlık katsayısıyla ilgili verdiği kararda anlık somut verilerle birlikte geçmiş ve gelecek beklentilerinin de harmanlandığı bir karar vermektedir. Bu yöntem sayesinde herhangi bir veri olmaksızın uzman görüşünün ne kadar yeterli olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Entropi ile yapılan ağırlıklandırmada en etkili güç unsurunun EG olduğu tespit edilmiştir. EG'yi DK, AG ve TG takip etmiştir. Uzman görüşü ile yapılan ağırlıklandırmada da en etkili güç unsuru EG olarak hesaplanmıştır. EG'yi AG, YG ve TG takip etmiştir. Her iki yöntemde de EG'nin AG'den üstün çıkması dikkat çekicidir. Ağırlık katsayılarının genel dağılımları incelendiğinde uzman görüşü yönteminde katsayı dağılımlarının birbirine yakın çıktığı, entropi yönteminde ise ağırlık katsayıları arasındaki farkların nispeten çok olduğu göze çarpmaktadır. Entropi yöntemi ile yapılan sübjektif ağırlıklandırmada olabildiğince farklı coğrafyalardan seçilen altı ülke verisi kullanılmıştır. Seçilen ülkelere ait endeks verilerinin ağırlıklandırma sonucunu doğrudan etkilediği değerlendirildiğinde mümkün olduğunca çok ülke endeks verisi ile entropi uygulamasının yapılmasının elde edilecek sonuçlar açısında daha uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Karar alternatiflerinin ideal çözüme olan yakınlığını ve negatif ideal çözüme olan uzaklıklarını dikkate alan bir ÇKKV tekniği olan TOPSIS yöntemi, literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; banka sermaye

yönetimi örgütsel performans değerlendirilmesi (Admoni ve Scassellati, 2017), çok amaçlı envanter planlaması (Ching-Shih 2008), sigorta işletmeleri performans değerlendirilmesi (Tasai vd. 2008), bankacılık sektörü hizmet kalitesi değerlendirilmesi (N. Pal ve Choudhury, 2009), işletmelerde risk değerlendirmesi (Amiri vd. 2010) ve tesis yeri belirlenmesi (Chu, 2002) verilebilmektedir. Kompleks sistemlerin optimizasyonu amacıyla geliştirilen, karar vericilerin başlangıçta tercihlerini tam olarak belirleyemediği durumlarda etkin bir araç olarak kullanılan VIKOR yöntemi ise alternatifler arasında sıralama yapılan benzer uygulama alanlarında kullanılmakla birlikte uzlaşılmış çözüme de ulaşma imkânı tanımaktadır. Bu durum, ideal çözümden uzak olsa da bu kümede yer alan ülkelerin kabul edilebilir MG'ye sahibi olduğuna işaret etmektedir. Çalışmanın amaçlarından birinin güçlü ülke kavramını açıklamak olduğu hususu göz önüne alındığında, kullanılan VIKOR yöntemi ile sadece sıralama yapmakla kalınmayıp güçlü ülke kategorisinin de oluşturulması başarılmıştır.

TOPSIS yöntemi ile yapılan MG analizinde, kullanılan iki farklı ağırlık yöntemine rağmen ilk dört ülke sıralaması aynı çıkmıştır. Bu ülkeler Japonya, Rusya, Birleşik Krallık ve Türkiye'dir. Yapılan analizde entropi ve uzman görüşü yöntemlerine göre yapılan iki farklı hesaplamada öne çıkan en bariz fark Finlandiya'da görülmüştür. YG ağırlık katsayısının uzman görüşüne göre DK'ye göre daha yüksek olması bu farkın oluşmasında etkili olmuştur. AG'nin A_VT'de Rusya'nın Japonya'ya oranla yaklaşık iki kat yüksek olmasına rağmen TOPSIS yöntemi ile yapılan her iki sıralamada da Japonya'nın MG sıralamasında önce çıkması dikkat çekicidir. Bu durum gerek uzman görüşü gerekse de entropi gibi objektif ağırlıklandırmada önde çıkan EG'nin MG acısından ne derecede önemli olduğunu açıklar niteliktedir.

VIKOR yöntemi ile yapılan MG analiziyle uzlaşılmış çözüm kümesi, bir diğer değişle çalışma açısından karşılığı olan güçlü ülke kümesi sonuçlarına ulaşılmıştır. Buna göre; sıralamada farklılıklar olmakla birlikte her iki ağırlıklandırma yönteminde Rusya, Birleşik Krallık ve Japonya güçlü ülke kümesinde yer almıştır. Sonuçlar seçilecek alternatif ülkelere göre değişmekle birlikte, kullanılan ÇKKV yöntemi ile güçlü ülke kategorisinin matematiksel olarak ifade edilebilmesi mümkün olmuştur.

Çalışmada kullanılan TOPSIS ve VIKOR gibi ÇKKV yöntemleri dinamik bir yapıda değildir. Bu yöntemle ile mevcut veriler üzerinden işlem gerçekleştirilerek sonuç elde edilmiştir. Bu nedenle kullanılan endeks verilerinin seçilen ülkelerin tamamı ile ilgili veri ihtiva etmesine özen gösterilmiştir. Çalışma ile ilgili yapılan çıkarımda; çok sayıda MG endeks çalışması bulunmasına rağmen çoğu çalışmanın sadece belli ülkeleri kapsaması

nedeniyle çalışma yapılmamış ülke verilerinin doğru tahmin edilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Makine öğrenmesi algoritmalarının kullanıldığı sistemler, özellikle yapay sinir ağı gibi gelişmiş algoritmalar dinamik yapıda olup sürekli veri alabilmekte, mevcut verilerden elde ettiği deneyimle olmayan verilerin çoğaltılmasını sağlanabilmektedir. Yapılan çalışmada; entropi yöntemi kullanılarak mevcut veriye göre bilgi üretilerek 'ne var?' sorusuna cevap verilmiştir. Kullanılan uzman görüşü yöntemiyle ise 'ne olabilir?' sorusunun cevabı bulunmuştur. Gelecek çalışma için kullanılacak makine öğrenmesi algoritmalarında 'neyin olacağına olan inancın olasılığının' hesaplanması için mevcut modelin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Admoni, Henny ve Scassellati, Brian (2017). "Social eye gaze in human-robot interaction: a review", *Journal of Human-Robot Interaction* 6.1 (2017): 25-63.
2. Alp, İhsan at al. (2015). "Entropi Tabanlı Maut Yöntemi ile Kurumsal Sürdürülebilirlik Performansı Ölçümü: Bir Vaka Çalışması", *Ekonomik ve Sosyal Araştırmalar Dergisi*, Cilt 11, No 2, s. 65-81.
3. Amiri, Maghsoud et al. (2010). "An Integrated Eigenvector–DEA–TOPSIS Methodology for Portfolio Risk Evaluation in The FOREX Spot Market", *Expert Systems with Applications,* Cilt 37, s.509–516.
4. Biber, S. G. (2019). Ulusal gücün ölçülmesi: Jeoekonomik güç indeksi. Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
5. Brooks, Stephen G. ve Wohlforth, William (2015). "The Rise and Fall of the Great Powers in the Twenty-First Century: China's Rise and the Fate of America's Global Position", *International Security,* 40, 1.
6. Ching-Shih, Tsou (2008). "Multi-Objective Inventory Planning Using MOPSO And TOPSIS", *Expert Systems with Applications,* Cilt 35, s.136-142.
7. Chu, Susan Y et al. (2007). "Maternal obesity and risk of gestational diabetes mellitus", *Diabetes Care*, Cilt 30, No 8, s. 2070-2076.
8. Chu, Ta-Chung (2002). "Facility Location Selection Using Fuzzy TOPSIS Under Group Decisions", *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge Based Systems,* Cilt 10, No.6, s.687–701.
9. Deutsch, Karl W. (1968). *The Analysis of International Relations, Englewood Cliffs.* New Jersey,Prentice-Hall, s.22 ve ayrıca aynı yazarın*The Nerves of Government, Models of Political Communication and Control.* New York, Free Press, s. 110-127.
10. Global Firepower, "2021 Military Strength Ranking", https://www.globalfirepower.com/countries-listing.asp, Son erişim tarihi: 09 Kasım 2021.
11. *Global Soft Power Index* (2020). Brand Finance, London.
12. *Global Terrorism Index* (2019). The Institute for Economics and Peace, Sydney.
13. *Government effectivenessindex* (2021). The Global Economy.
14. Heinz, Wolfgang S. ve Frühling, Hugo. (1999). *Determinants of Gross Human Rights Violations by State and State Sponsored Actors in Brazil, Uruguay, Chile, and Argentina: 1960-1990.* London, Martinus Nijhoff Publishers.
15. İnan, Ş. & Biber, S. G. (2020). Ulusal Ekonomik Gücün Ölçülmesi:

Jeoekonomik Güç Endeksi. Avrasya Etütleri, 57 (1), 55-88.
16. Keohane, Robert O. ve Nye, Joseph S. (1997). *Power and Interdependence: World Politics in Transition.* Boston, Little, Brown, 1977, s.11.
17. Lieber, Robert J. (2012). *Power and Willpower in the American Future*: *Why the United States is not Destined to Decline.* Cambridge, Cambridge University Press.
18. *Main Science and Technology Indicators* (2021). Organization for Economic Co-operation and Development (OECD).
19. Morgenthau, Hans J. (1948). *Politics Among Nations. The Struggle for Power and Peace.* New York, NY, Alfred Knopf.
20. Moore, Eric D. (2014). *Russia–Iran Relations Since the End of the Cold War.* Abingdon, Routledge.
21. N. Pal, Manabendra ve Choudhury, Koushiki (2009). "Exploring the Dimensionality of Service Quality: An Application of TOPSIS In the Indian Banking Industry", *Asia-Pacific Journal of Operational Research,* Cilt 26, No 1, s. 115- 133.
22. *Natural resources income* (2021). The Global Economy.
23. Opricovic, Serafim (1998). "Multi-criteria Optimization of Civil Engineering Systems", *Faculty of Civil Engineering*, Belgrade.
24. Opricovic, Serafim ve Tzeng, Gwo-Hshiung (2004). "The Compromi- se Solution by MCDM methods: A Comparative Analysis of VIKOR and TOPSIS", *European Journal of Operational Research*, Cilt 15, No 2, s. 445–455.
25. Opricovic, Serafim ve Tzeng, Gwo-Hshiung (2007). "Extended VIKOR Method in Comparison with Outranking Methods", *European Journal of Operational Research*, Cilt 178, No 2, s. 514–529.
26. Özdağoğlu, Aşkın at al. (2017). "Machine Selection in A Dairy Product Company with Entropy and SAW Method Integration", *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve idari Bilimler Fakültesi Dergisi*, Cilt 32, No 1, s. 341-359.
27. Öztürk, S., & Zaim Gökbay, İ. (2022). "Çok Kriterli Karar Verme Yöntemiyle Milli Güç Analizi", *Uluslararası Ege Bilimsel Araştırmalar Sempozyumu,* s. 308-320.
28. Quality of Life Index (2021). Numbeo, Belgrad.
29. *Resource Governance Index* (2021). Natural Resource Governance Institute, New York.
30. Shannon, Claude E (1948). "A Mathematical Theory of Communication", *The Bell System Technical Journal*, Cilt 27, s. 10-14.
31. Shemshadi, Ali et al. (2011). "A fuzzy VIKOR method for supplier selection

based on entropy measure for objective weighting", *Expert Systems with Applications*, 38(10), 2011, 12160-12167.
32. Sönmezoğlu, Faruk (2014). *Uluslararası Politika ve Dış Politika Analizi*. İstanbul, Der Yayınları, 2014, s. 270-290
33. Tasai, Hui Yin et al. (2008). "Combining ANP And TOPSIS Concepts for Evaluation the Performance of Property-Liability Insurance Companies", *Journal of Social Sciences* Cilt 4, No 1, s.56-61.
34. Tocqueville, Alexis de (1995). *Eski Rejim ve Devrim*. Çev. Turhan Ilgaz, İstanbul, Kesin Yayıncılık, 1995, s. 103.
35. Ünal, A. Naci (2005). *Stratejik Karar Verme Modelleri*. Doktora tezi. İstanbul, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
36. *World Economic OutlookDatabase* (2021). International Monetary Fund (IMF).

GIDA AMBALAJ MALZEMESİ OLAN PLASTİK KAPLARDA As, Pb, Cd, Cr KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ

Doç. Dr. Serpil KILIÇ[1], Öğr. Gör. Dr. Murat Kılıç[2]

[1]Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO
ORCID: 0000-0002-4940-1839

[2]Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı
ORCID: 0000-0003-1174-0197

1. GİRİŞ

Gıda ambalajları gıdaların güvenliğini sağlayan ve tedarik zinciri boyunca gıdanın kalitesinin korunmasına yardımcı olmak üzere üretilmektedir. Olumsuz ortam etkilerine karşı gıdaların koruyucu işlevini üstlenirler. Kullanılan ambalajmalzemelerinin çok çeşitli olması ambalajın çevresel etkilerinde farklılaştırır.Gıda ambalajının temel rolü, gıda maddelerinin dış etkilerden ve zararlardan yeterli düzeyde korunmasını sağlamaktır (Schmid ve Agulla, 2012). Paketleme, taşıma, dağıtım ve depolamanın işlem adımları sırasında gıda güvenliğini ve kalitesini korumalı ürüne gelebilecek zararların etkisini azaltmaktır. Altmış yılda, bakır fosil bazlı hammaddeden dünya çapında yıllık plastik üretimi 20 kattan fazla artarak 15 milyon tondan 348 milyon tona çıkmıştır(Ellen MacArthur Foundation McKinsey ve Company, 2016 ; PlasticsEurope, 2018).

Gıda ambalajlarında bulunan kirleticiler, gıda ile doğrudan temas eden ambalajmalzemesinin kendisinden veya kullanılan yapıştırıcılardan, baskı mürekkeplerinden ve ambalajlardankaynaklanabilir (Otto vd., 2021).Gıda ambalajlarında ilk sıralarda polimer bazlı ürünler pazar payının yaklaşık %70'ini oluşturan türleri ile önemli gıda ambalaj malzemeleridir. Gıda ambalajı olarak kullanılan plastik kökenli ambalajlarda gıdalara geçen toksik bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi, gıda mevzuatlarına uygunluğunun kontrol edilmesi, gıda güvenliği kalitesinin test edilmesi insansağlığını tehdit etme olasılığı açısından da büyük önem arz etmektedir.

Gıda kontaminasyonu süreçlerine dahil olan kaynaklar arasında en önemli olanları şu şekilde sıralanmıştır:

a) Çevresel kontaminasyona bağlı olarak çiğ gıda kontaminasyonu b) Hammaddelerin işlenecekleri fabrikaya taşınması, depolanması, ön ısıtma, dezenfeksiyon, temizleme ve sterilizasyon adımlarını içeren gıda şartlandırma işlemleri c) Fırında veya reaktörde yüksek sıcaklıkta kaynatma, pişirme, fırınlama, kızartma veya diğer bileşenlerle birleştirme yoluyla ısıtma aşamaları d) Ambalajlı gıdaların taşınması e) Ambalajlı gıdaların depolanması ve dağıtımı ile ilgili parametreler her adımla ilgili problemler ve gıda için ortaya çıkan kirleticiler olarak gösterilmektedir ve literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Petrol bazlı polimerlerin yaygın kullanımı ile ilgili bir çalışmada çevre kirliliğine nedenleri araştırılmıştır (Madhavan- Nampoothiri vd., 2010; Saleem, vd., 2018).Ana içeriği hidratlı magnezyum silikat ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$) olan Talk (magnezyum silikat) üzerine yapılan araştırmalarda magnezyum sülfatın kurşun, kadmiyum, krom, arsenik, antimon, bakır, çinko, manganez, nikel, molibden, kobalt, lityum ve krom, manganez, çinko, bakır içerdiğini bildirmişlerdir (Hu vd., 2011a; Hu vd., 2011b).

Ayrıca dünya genelinde online ticaretin gelişmesi ile COVID-19 pandemi süresince hastalar, sağlık personelive dünyanın dört bir yanındaki insanlar tarafından günlük olarak büyük miktarlarda paket yemek tüketilmiştir (Zhao vd., 2020).Paket yemek siparişi ve teslimatı hızla artış göstermiştir ve gıda ambalajlarında kullanılan kimyasallar potansiyel bir insan maruziyeti kaynağı haline gelmiştir (Tong vd., 2020).Genellikle gıda ambalajı olarak kullanılan plastik gıda kapları için, hammaddeler polietilen tereftalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen, polivinil klorür, düşük yoğunluklu polietilen, polipropilen, polistiren, poliolefin ve özellikle polipropilen sıcak dolum için daha uygun olduğundan dolayı yaygın kullanılmaktadır(Pilevar vd., 2019; Lau ve Wong, 2000).Plastikler petrol hammaddelerinden türetilmiştir ve karmaşık üretim süreci sırasında ürünlere bazı kimyasallar eklenmiş olabilme ihtimali bulunmaktadır(Marsh ve Bugusu, 2007; Geueke vd., 2018). Ambalajlarda toksik element olarak değerlendirilen Co, Cd ve Cr genellikle pigment olarak kullanılmaktadır (Hansen, 2013). Ayrıca, Cr ve Sb_2O_3 genellikle polivinil klorür (PVC), polietilen, polipropilen ve diğer belirtilmemiş plastikler gibi plastiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır(Linzner ve Salhofer, 2014).Örneğin, bazı metal tuzları genellikle ısı stabilizatörleri olarak kullanılmaktadır. Kobalt bileşikleri , korozyona ve yüksek sıcaklığa karşı direnci arttırdığı için tercih edilebilir (Kovochich vd., 2021). Ayrıca Mn ve Ni gibi elementler, plastiklerde biyosit olarak kullanılabilir (Prunier vd., 2019). Pb ve Cd bileşikleri ise stabilizatör ve antioksidan olarak kullanılan ana maddelerdir (Hansen, 2013). Cr gibi elementler ise genellikle plastik sentez işleminde katalizör olarak kullanılır (Bach ve diğerleri, 2012). Ek olarak, geri dönüştürülmüş malzemeler daha önce imalat ve kullanım sırasında metallerle kirlenmiş olabilir (Cooper vd., 2011 ; Gu vd., 2017).

Bu konuda daha önce yapılan bazı araştırmalar incelendiğinde gıda ambalajlarında çok sınıflı metallerin yaygın olduğu bildirilmiştir (Romão vd., 2010; Bach vd., 2012 ; Eriksen vd., 2018). PET kaplarda Cr, Co ve Mn 0,1-27 µg/g arasında tespit edildiğini rapor etmiştir(Westerhoff vd., 2008). Fast food kaplarının boyalı kaplamasında da yüksek seviyelerde Cd tespit edildiği bildirilmiştir(Negev vd., 2018).

Literatür araştırması yapıldığında gıda ile temas eden malzemelerden metal alımı ve ilgili sağlık riskleri artan bir endişe kaynağı olmuştur.Bu bağlamdayapılan bu çalışmada geri dönüştürülmüş malzemelerden elde edilen ve genellikle işlenmemiş malzemelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda metal içerdiği düşünülen insan sağlığını yakından ilgilendiren plastik gıda ambalajlarının içerisinde şüphe duyulan ağır metallerin tayini için güvenilir ve doğru sonuçlara ulaşılması hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Numune ve geri kazanım çalışmaları sırasında kullanılan yüksek saflıkta kimyasallar ve kullanılan analitik cihazlar ise Çizelge 2.1' de verildi.

Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Kimyasal/Sarf adı	**Formülü/Kimyasal Bilgisi**	**Markası**
Nitrik asit	%65HNO_3, Suprapure	Merck
Hidrojen peroksit	%30H_2O_2, Emsure	Merck
Mix 3 element standartı ($10mgL^{-1}$)	As, Cr, Pb, Cd,	Perkin Elmer
Argon gazı	%99.999 saflıkta	Habaş
Sertifikalı Referans Madde (SRM)	EnviroMAT-Drinking water-Low SRM	SCP SCIENCE
Cihaz Adı	**Kullanıldığı Analiz**	**Markası**
ICP-MS	Elementel bileşen tayininde kullanılmıştır	Perkin Elmer Elan DRC-e
Mikrodalga Yakma Sistemi	Elementel bileşenleri belirleme çalışmalarında örneklerin yakılmasında	Milestone ETHOS One
Etüv	Kurutma işleminde	Nüve NC500
Ultra saf su cihazı	Analizlerde kullanılmak üzere ihtiyaç duyulan saf su temininde kullanılmıştır.	Millipore Milli-Q (Bedford,MA)
Hassas Terazi	Örnek tartımları için kullanıldı.	Mettler Toledo

2.1. Kalibrasyon Prosedürleri

ICP-MS cihaz üreticisinin talimatlarına göre tüm cihaz kalibrasyon çalışmaları kendi solüsyonlarını kullanarak gerçekleştirildi. ICPMS cihazı boş halde çalışırken %2HNO_3 ile aspire edildi. Plazmanın ısınması için çalışmaya başlanmadan önce 15 dakika beklendi. Cihazın stabilitesi, spesifik ayar çözümü çalıştırılarak ve tüm analitler için mutlak sinyallerin göreli standart sapmasının %5'ten fazla olmadığı doğrulanarak, yapılması gereken tune ve doğrulama çalışmaları kontrol edilerek tekrarlandı. Tüm hazırlıklar çeker ocak içerisinde yapıldı. Kalibrasyon noktaları matriks üzerine spike yapılarak, ICP Multi Element Standard'ın belirtilen sertifikalı çözümünün bir ara çözeltisinden hazırlandı. Elde edilen veriler tüm kalibrasyon parametreleri için çalışma aralıklarının içerisinde tespit edildi.Kalibrasyonçözeltilerinin son hacmindeki asit konsantrasyonunda ve aynı cins asit kullanılarak kalibrasyon körü hazırlandı (HNO_3, H_2O_2, Deiyonize Su).

2.2. ICP-MS Cihaz Metodu

Örnek çalışmalarına uygulanan cihaz metodu tespit edilmeden önce üretici firma tarafından belirtilen cihaza ait uygunluk performans testleri yazılımından

faydalanarak (tune değerleri) doğrulandı. Sertifikalı standart madde olan Perkin Elmer marka 10 ppm mix-3 multi-element standartı kullanılarak ara stok standart hazırlandı (1000 μgL^{-1}) ara stok standart kullanılarak 100 ml'lik balon jojelerde (0.2, 5, 10, 25, 50, 100 ve 200 μgL^{-1}) farklı konsantrasyonda final kalibrasyon standartları hazırlandı.Deneme metotu olarak hazırlanan parametreler ile kalibrasyon standartlarının uygulanması işlemleri en iyi intensity tespit edebilmek için cihaz parametreleri ile değişiklik yapılarak tespit edildi ve ICP-MS metot parametreleri Çizelge 2.2'de verildi.

Çizelge 2.2. ICP-MS cihaz parametreleri

Spektrometre	Elan DRC-e (Perkin Elmer SCIEX, Norwalk, CT, USA)
Numune girişi	Scott Spray Chamber
RF gücü	1000
Skimmer and sample cone	Nikel
Gaz akışı(L min^{-1})	Nebulizer gaz akışı: 0.91, Auxiliary gaz akışı:1.20, Plazma gaz akışı:17
Nebulizer	Meinhard TQ plus Quartz 0.5 ml
Tarama modu	Pik sekmesi
Analitik kütleler	Standart mod ^{75}As, ^{208}Pb, ^{111}Cd, ^{52}Cr
Tarama okuma sayısı	20
Okuma tekrar sayısı	1
Tekrar sayısı	3
Oto örnekleyici	CETAX ASX-520
Bekleme süresi	50
Numune yıkama	Zaman (50), hız (+/- rpm)-48
Erteleme	Zaman (15), hız (+/- rpm)-20

Tespit edilen uygun metodu sertifikalı referans madde ve QC standartlarının takibi ile matrikse spike geri kazanım, ön hazırlık çalışmaları ile test edilerek elde edilen veriler doğrultusunda uygunluğuna karar verildi. Kalibrasyon noktaları üç tekrarlı çalışıldı tekrarlanabilirlik ve cihaz performansı takip edildi. Nebulizer seçimi düşük konsantrasyonlarda daha hassas sonuçlar alınabilen 0.5 mL püskürtmeli hacme sahip olan ve düşük konsantrasyonlarda iyi sonuç alınan nebulizer tercih edildi.

2.3. Matriks Hazırlanması

Üç farklı gıda ambalajı olarak kullanılan ve farklı özelliklere sahip plastik ambalaj ürününden küçük parçacıklar halinde kontaminasyona izin vermeden teflon makas yardımı ile kesildi ve çelik uçlu mikserde toz haline

getirildi, elde edilen matriks örneği geri kazanım ve kalibrasyon grafiği hazırlamalarında kullanıldı.

2.4. Metot Validasyonu

Hazırlanan matriks öneğinden mikrodalga cihaz kaplarına yaklaşık 0.20g tartımlar alındı. Her bir analitik çalışma için en az üç örnek körü hazırlandı. Örneğin türüne ve tartım miktarına bağlı olarak uygun erişim ve tutma sürelerinde uygulanacak belirli bir sıcaklık-basınç kombinasyonuna dayanan 120°C'den başlanan ve 10 dakika içinde oda sıcaklığından 170°C'ye, ikinci adımda ise sıcaklık 30 dakikada 210°C'ye yükseltilen bir mikrodalga yakma programı belirlendive yakma işlemi gerçekleştirildi. Tamamen yanması sağlanan ve soğuyan örnekler tüplere alındı üzerine saf su ile 25 mL'lik hacime deiyonize su (18.2 MΩ cm^{-1}) iletamamlandı. Seyreltme miktarı örnek konsantrasyon hesaplamalarında kullanıldı. Blank ve matriks etkisi gözlemlendi, tespit edilen konsantrasyon değerleri hesaplandı.

Ön hazırlık yöntemi ile hazırlanan geri kazanım çalışmaları için ise matrikslerin üzerine spike yöntemi ile mikro dalga cihazında yakma işlemi uygulamadan önce istenen analitleri içeren sertifikalı mix 3 standarttan (10 µg mL^{-1}) hazırlanan ara stok standartlar kullanılarak, son hacim konsantrasyonları 5, 25 ve 50 µg L^{-1} olacak şekilde spike yapıldı üzerine 8 mL derişik suprapure HNO_3 ve 2 mLH_2O_2 ilave edildi ve en az 6 saat karıştırıcı üzerinde bekletildi (Han vd., 2022).Tamamen karışımı sağlanan geri kazanım çalışmaları mikro dalga cihazı ile yakma işlemi uygulandı. Her bir geri kazanım konsantrasyonu için 10 paralel olarak düşük, orta ve yüksek konsantrasyonları (5µg L^{-1}, 25µg L^{-1} ve 50µg L^{-1}) temsil edecek şekilde hazırlandı. Hazırlanan örnekler ICP-MS cihazında üç tekrarlı olarak ölçüldü.

3. BULGULAR

3.1. Metot Validasyon Sonuçları

Her element için 7 noktalı bir kalibrasyon eğrisi kullanılarak yapıldı. Kalibrasyon, 10 mg L^{-1} stok standart solüsyonundan ara stok standart hazırlanarak son hacimleri 2, 5, 10, 25, 50, 100 ve 200µg L^{-1} konsantrasyonlarında olacak şekilde hazırlanan standartlar eklenerek gerçekleştirildi. Kalibrasyon denkleminin R^2 değeri 0.9981'den daha iyi olduğu tespit edildi. Elde edilen sonuçlardan LOD, LOQ ve %RSD değerleri belirlendi(Taverniers vd., 2004). Sonuçlar ise Çizelge 3.1 ve 3.2'de verildi.

Çizelge 3.1. Elementlerin metot validasyon sonuçları

Element	Regrasyon denklemi	R^2 değerleri	LOD (µg L−1)	LOQ (µg L−1)
As	y = 776,19x + 1619,8	0.9992	0.46	1.53
Cr	y = 4401,6x + 19397	0.9985	0.57	1.89
Pb	y = 8848,4x + 5649,4	0.9982	0.17	0.58
Cd	y = 807,04x + 1848	0.9981	0.22	0.74

Çizelge 3.2.Elementlerin geri kazanım değerleri (%) ve RSD % değerleri

Element	Kalite Kontrol (5µg L^{-1}) G.K.±Standart Sapma (N=10)	Kalite Kontrol (25µg L^{-1}) G.K.± Standart Sapma (N=10)	Kalite Kontrol (50µg L^{-1}) G.K.± Standart Sapma (N=10)	SRM (EnviroMATDrinking Water) G.K.± Standart Sapma (N=10)	%RSD (25µg L^{-1})
As	107.98±0.15	106.44±0.47	101.87±0.86	101.22±0.09	0.47
Cr	109.22±0.19	109.38±0.50	102.26±0.12	102.96±0.26	0.50
Pb	102.03±0.06	99.96±0.18	96.14±0.20	102.53±0.19	0.18
Cd	111.07±0.07	106.19±0.78	100.84±0.75	101.68±0.14	0.78

3.2. Numune Sonuçları

Fiyat aralığı ve renk farklılığına göre seçilen 12 adet numune kaplarındaki metal konsantrasyonları incelendi. Çizelge 3.3'de verilen sonuçlarda ilk altı örnek renksiz polipropilen örnekleri diğer altı örnek ise renkli polipropilen kaplara aittir. Konsantrasyonu belirlenen dört elementin farklı malzemelerden yapılmış numuneler arasında önemli ölçüde farklılık tespit edildi.

Çizelge 3.3. Numune sonuçları

Numune	As(µg L^{-1})	Cr(µg L^{-1})	Pb(µg L^{-1})	Cd(µg L^{-1})
1	<LOD	4.86	1.20	1.52
2	<LOD	3.07	1.17	1.81
3	<LOD	1.93	2.22	2.14
4	<LOD	1.02	1.18	1.08
5	<LOD	4.98	2.19	2.13
6	<LOD	2.86	3.21	1.23
7	<LOD	7.12	11.38	8.90
8	<LOD	9.09	16.42	14.55
9	<LOD	5.12	13.45	11.67
10	<LOD	6.98	9.93	8.78
11	<LOD	8.55	14.51	10.12
12	<LOD	7.32	13.47	14.52

4. TARTIŞMA SONUÇ

Bu çalışma, yaygın olarak kullanılan plastik paket gıda kaplarında As, Pb, Cd ve Cr konsantrasyonlarının belirlenmesi için gerçekleştirildi. Sonuçlar gıda ile temas eden malzemelerdeki ağır metaller hakkındaki kaygılarımızı geliştirmekte ve sağlık risk yönetimi önlemlerinin planlanmasında faydalı olacak bilgiler sağlamaktadır. Bu çalışmada rapor edilen veriler, yemek kaplarında kullanılan plastik kapların içerisinde bulunduğundan şüphe duyulan metallerin yaygın olduğu bilgisini doğruladı. Genel olarak, bu metallerin konsantrasyonları düşük konsantrasyonlarda tespit edildi. Paket gıda kaplarının tüketimi yoluyla insanların metallere maruz kalma dozları nispeten düşük seviyede kalmaktadır. Metal konsantrasyonları malzeme tipine, fiyatına ve kapların rengine göre değişim gösterdi. Konsantrasyonu belirlenen dört elementin farklı malzemelerden yapılmış numuneler arasında önemli ölçüde farklılık tespit edildi. Normal olarak polistiren kaplar, yüksek konsantrasyonlarda metal içeren geri dönüştürülmüş plastik artıklarından elde edilmiş olabildiği düşünülmektedir. Bazı metaller kaplar için hammaddelerin yenilenmesi sırasında muhtemelen kasıtlı veya kasıtsız olarak eklenmiş olabilir. Bu yapılan çalışmada renkli polipropilen plastik numunelerde Cr, Cd ve Pb konsantrasyonları renksiz numunelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre Cd, Cr ve Pb gibi ağır metallerin genellikle pigmentlerde önemli bileşenler olarak eklendiği sonucu çıkabilir.

KAYNAKÇA

1. Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.C., Etienne, S., 2012. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethyleneterephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed. Water Res. 46, 571–583.
2. Cooper, J.E., Kendig, E.L., Belcher, S.M., 2011. Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainlesssteel water bottles. Chemosphere 85, 943–947.
3. Ellen MacArthur Foundation and McKinsey&Company, 2016. The new plastics economy-re-thinking the future of plastics. Retrieved from.
4. Eriksen, M.K., Pivnenko, K., Olsson, M.E., Astrup, T.F., 2018. Contamination in plasticrecycling: influence of metals on thequality of reprocessed plastic. Waste Manag. 79, 595–606.
5. Geueke, B., Groh, K., Muncke, J., 2018. Foodpackaging in the circular economy: overview of chemical safety aspects for commonly used materials. J. Clean. Prod. 193, 491–505.
6. Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P.A., Hall, P., 2017. From waste plastics to industrial raw materials: a life cycleassessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. Sci. Total Environ. 601–602, 1192–1207.
7. Han, Y., Cheng, J., An, D., He, Y., Tang, Z., 2022. Occurrence, potential release and health risks of heavy metals in popular take-out food containers from China Environmental Research https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112265
8. Hansen, E., 2013. Hazardous Substances in Plastic Materials. https://www.byggemiljo.no/wp-content/uploads/2014/10/72_ta3017.pdf.
9. Hu, X., Pang, Y., Zhao, J., Sheng, X., Ren, Y., Zhang, H., Wang, Y., 2011a. Determination of multiple trace elements in taclum powder by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave. Metallurgical Analysis, (11), 29–33
10. Hu, X., Zeng, Z., Wang, C., Qiu, X., Mu, M., Fu, Y., Liu, X., 2011b. Inductively coupledPlasma atomice emission spectrometric of acid-soluble metal elements chromium, manganese, zinc and copper in talcum powde. Metallurgical Analysis, 30(09), 7–10.
11. Kovochich, M., Monnot, A., Kougias, D.G., More, S.L., Wilsey, J.T., Qiu, Q.Q., Perkins, L.E.L., Hasgall, P., Taneja, M., Reverdy, E.E., Sague, J., Marcello, S., Connor, K., Scutti, J., Christian, W.V., Coplan, P., Katz, L.B., Vreeke, M., Calistri-Yeh, M., Faiola, B., Unice, K., Eichenbaum, G., 2021.

Carcinogenic hazard assessment of cobalt-containing alloys in medical devices: review of in vivostudies. Regul. Toxicol. Pharmacol. 122, 104910.
12. Lau, O.W., Wong, S.K., 2000. Contamination in food from packagingmaterial.J. Chromatogr. A 882, 255–270.
13. Linzner, R., Salhofer, S., 2014. Municipal solid waste recycling and the significance of in formal sector in urban China. Waste Manag. Res. 32, 896–907.
14. Madhavan -Nampoothiri, K., Nair, N. R., ve John, R. P., 2010. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. Bioresource Technology, 101(22),8493–8501.
15. Marsh, K., Bugusu, B., 2007. Food packaging roles, materials, and environmental issues. J. Food Sci. 72, 39–55.
16. Negev, M., Berman, T., Reicher, S., Sadeh, M., Ardi, R., Shammai, Y., 2018. Concentrations of tracemetals, phthalates, bisphenol A andflame-retardants in toys and other children's products in Israel. Chemosphere 192, 217–224.
17. Otto S., Strenger, M., Maier-Nöth A., Schmid, M., 2021 Food packaging and sustainability- Consumer perception vs. correlated scientific facts: A review Journal of Cleaner Production 298, 126733.
18. Pilevar, Z., Bahrami, A., Beikzadeh, S., Hosseini, H., Jafari, S.M., 2019. Migration of styrene monomer from polystyrene packaging materials into foods: characterization and safety evaluation. TrendsFoodSci. Technol. 91, 248–261.
19. Plastics Europe, 2018. Plastics–the facts. Retrieved from Brussels,Belgium:https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf.
20. Prunier, J., Maurice, L., Perez, E., Gigault, J., PiersonWickmann, A.C., Davranche, M., Halle, A., 2019. Tracemetals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropicalgyre. Environ. Pollut. 245, 371–379.
21. Rom˜ao, W., Franco, M.F., Bueno, M., Eberlin, M.N., Paoli, M., 2010. Analysing metals in bottle-gradepoly (ethyleneterephthalate) by X-ray fluorescence spectrometry. J. Appl. Polym. Sci. 117, 2993–3000.
22. Schmid, M., Agulla, K., 2012. Both ecological and economical. Kunststoffe international 11, 50-53.
23. Saleem, J., Adil Riaz, M., ve Gordon, M., 2018. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. Journal of Hazardous Materials, 341, 424–437.

24. Tong, T., Dai, H., Xiao, Q., Yan, N., 2020. Will dynamic pricing out perform? The oretical analysis and empirical evidence from O2O on-demand food service market. Int. J. Prod. Econ. 219, 375–385.
25. Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E., 2004. Trends in Quality in The Analytical Laboratory II. Analytical method vvalidation and quality assurance. Trac-Trend Anal Chem 23(8): 535-552.
26. Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., Hillaireau, A., 2008. Antimony leaching from polyethyleneterephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. Water Res. 42, 551–556.
27. Zhao, A., Li, Z., Ke, Y., Huo, S., Ma, Y., Zhang, Y., Zhang, J., Ren, Z., 2020. Dietary diversity among Chinese residents during the COVID-19 out break and its associated factors. Nutrients 12, 1–13.

TÜRKİYE'DE YAYILIŞ GÖSTEREN CLADONIA FURCATA GRUP ÜYELERİ VE DESKRİPSİYONLARI

Doç. Dr. Mustafa KOCAKAYA[1]
Dr. Öğr. Üyesi Zekiye KOCAKAYA[2]

[1]Yozgat Bozok üniversitesi, Boğazlıyan Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü 0000-0003-2306-8094
[2]Kayseri Üniversitesi, Safiye Çıkrıkçıoğlu Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü 0000-0001-5248-0462

Cladonia cinsi (Cladoniacaea familyası, Lecanorales ordosu ve Ascomycota divizyosu içerisinde sınıflandırılmaktadır[1,2]. Bu cins dünya üzerinde 500 den fazla tür ile temsil edilmektedir[3]. *Cladonia* cinsi sistematik açıdan oldukça önemli olan çok çeşitli sayıda sekonder metabolitler (liken asitleri) içermektedir[4]. *Cladonia* cinsinin sitemetiğinde önemli olan karakterler; primer ve sekonder tallusun anatomisi ve morfolojisi, podesyumların yüzey anatomisi, dallanması ve morfolojisi, taşıdığı vejetatif propagüller, konidyum özellikleri ve içerdiği sekonder metabolitlerdir. *Cladonia furcata* gruba ait Türkiye'de yayılış gösteren 5 *Cladonia* türü bulunmaktadır. Aşağıda türlerin deskripsiyonları, habitatları hakkında bilgiler, çalışılan örneklerin lokaliteleri ve fotoğrafları verilmiştir.

1. *Cladonia furcata* (Huds.) Schrad

Primer tallus belirgin değil. Podesyum 3-10 cm uzunluğunda, 0.5-2.5 mm genişliğinde, kahverengimsi yeşil, düzensiz şekilde anisotomik, dikotom dallanmış, sored yok. Apotesyum yaygın, ince podesyumlar üzerinde oluşur, küçük, genellikle soluk kahverengi, kupa yok (Şekil 1). Piknidyum yaygın, apikal uçlar üzerinde ya da nadiren podesial pullar üzerinde, ovoid, renksiz bölme içerir. K–, P+ kırmızı, nadiren P+ sarı, fumarprotosetrarik asit kompleksi içerir.

Habitat: Toprak ve çimler üzerinde, genellikle nispeten açık alanlarda yayılış gösterir. Literatürde bu türün asidik habitatlarda bulunmadığı belirtilmesine rağmen Türkiye'de asidik habitatlardan da örnek toplanmıştır.

Notlar: *C. farinacea* ve *C. scabriuscula* türü ile ilişkilidir. *C. farinacea* özellikle podesyumun uçlarına yakın yerlerde farinos sored taşır, *C. scabriuscula* ise küçük pullarla kaplı podesyum taşır[5].Toplanan örnekler çok önemli derecede morfolojik varyasyonlar göstermektedir. Ülkemizde çok geniş bir yayılışa sahiptir.

Çalışılan Örnekler: Çanakkale, Çan, Çan-Biga yolu, Okçular Köyü'nün güneydoğusu, *Quercus* toplulukları, 40°05'381"K, 27°09'677"D, yükseklik 90 m, 16/09/2021, **[CLAD 229]**. Edirne, Keşan, Keşan-Gelibolu yolu üzeri, Keşan'ın güneybatısı, 40°45'622"K, 26°42'307"D, yükseklik 75 m, 15/09/2021, **[CLAD 288]**. Kırklareli, Demirköy, DemirKöy'ün güneyi, Istranca dağları, *Quercus* ormanı, 41°50'342"K, 27°47'799"D, yükseklik 260 m, 14/09/2021, **[CLAD 116]**. Çanakkale, Ayvacık, Bahçeli Köyü'nün kuzeybatısı, mezarlık yanı, 39°41'073"K, 26°23'702"D, yükseklik 100 m, 16/09/2021, **[CLAD 120]**.

Şekil 1 *Cladonia furcata* tallusu

2. *Cladonia rangiformis* Hoffm.

Primer tallus pulsu, pullar küçük. Podesyum 2-5 cm uzunluğunda, 0.5-1 mm kalınlığında, yeşilimsi gri, uç kısımları kahverengi, tabana doğru beyazımsı, yoğun kümeleşme var, çok fazla dallanmış, dallanma anisotomik, düzensiz dikotom, axiller çoğunlukla açık, en uç kısımlar düz, kupa yok. Yüzey kortekse sahip, bazen pullar düz, sored yok. Apotesyum çok nadir, podesyumun uçlarında gruplanmış, koyu kahverengi (Şekil 2). Piknidyum yaygın, podesyum uçlarında, silindirik ovoid, renksiz bölme içerir. K+ sarı, P–, nadiren P+ kırmızı, atranorin, rangiformik ve norrangiformik asit ve nadiren fumarprotosetrarik asit kompleksi ya da bourgeanic asit içerir.

Habitat: Genellikle kalkerli kayalar ve toprak üzerinde yayılış göstermektedir.

Notlar: Ülkemizde çok geniş bir yayılış alanına sahiptir. Oldukça morfolojik farklılıklar gösteren bir türdür. *C. furcata* ile benzer bir türdür, açık gri podesyumu ve P– olması ile *C. furcata* türünden ayrılır. Filogenetik olarak *C. furcata* grup içerisinde yer almaktadır[6,7].

Çalışılan Örnekler: İstanbul, Şile, Ağva Şile arası orman yolu, *Quercus*, bozulmuş alan, kalker ana kaya, 41°05'287"K, 29°43'256"D, yükseklik 104 m, 12/09/2021, **[CLAD 112, CLAD 163]**. Düzce, Yığılca, Dutlar Köyü'nün doğusu, *Cladonia furcata*, *Cladonia foliacea* grup açıklık alanlar, 40°56'340"K, 31°21'458"D, yükseklik 330 m, 10/09/2021, **[CLAD 122]**. Çanakkale, Çan, Çan-Biga yolu, Okçular Köyü'nün güneydoğusu, *Quercus* toplulukları, 40°05'381"K, 27°09'677"D, yükseklik 90 m, 16/09/2021, **[CLAD 45]**.

Şekil 2 *Cladonia rangiformis* tallusu

3. *Cladonia subrangiformis* L. Scriba ex Sandst

Primer tallus pullose. Podesyum 3-7 cm uzunluğunda, genellikle kaba, 0.5-2 mm kalınlığında, çikolata kahve ya da yeşilimsi, alt kısımlara doğru sarımsı kahverengi, dikotomik dallanma var, aksiller genellikle açık, uçlar subulat, kupa yok. Yüzey düz bir şekide kortekse sahip, bazı kısımlar areolat (Şekil 3). Apotesyum çok nadir, ince dalların sonlarında gruplar halinde, koyu kahverengi. Piknidyum yaygın, uçlarda, ovoid, renksiz bölme içerir. K+ sarı, P+ kırmızı, atranorin, fumarprotosetrarik asit kompleksi içerir.

Habitat: Kalkerli topraklar üzerinde yayılış gösterir.

Notlar:*C. furcata* ile çok yakın bir türdür. *C. subrangiformis* daha kaba ve daha az dallanmıştır. Atranorin içerir[5]. Ayrıca tallus rengi kahverengi tonlarındadır.

Çalışılan Örnekler: Çanakkale, Çan, Çan-Biga yolu, Okçular Köyü'nün güneydoğusu, *Quercus* toplulukları, 40°05'381"K, 27°09'677"D, yükseklik 90 m, 16/09/2021, **[CLAD 44].** Çanakkale, Bayramiç, Hacıbekirler Köyü'nün kuzeybatısı, *Pinus brutia*, *Quercus* toplulukları, silisli kayalar, 39°55'320"K, 26°45'634"D, yükseklik 220 m, 16/09/2021, **[CLAD 325]**.

Şekil 3 *Cladonia subrangiformis* tallusu

4. *Cladonia scabriuscula* (Delise) Leight.

Primer tallus pulsu. Podesyum 3-9 cm uzunluğunda, 0.5-2 mm kalınlığında, yeşimlisiden beyazımsı griye, üstler kahverengi, taban kısımlara doğru soluk, çok narin, dikotom dallanmış, aksiller açık, kupa açıklığı yok, yüzey korteksli, fakat uç kısımlara doğru granüllü. Apotesyum yaygın, kahverengi, küçük (Şekil 4). Piknidyum yaygın, uçlarda, renksiz slim içerir. K–, P+ kırmızı. Fumarprotosetrarikasit kompleksi, nadiren atranorin ursolik ve borgeanik asit içerir.

Habitat: Kaya çatlakları üzerindeki topraklarda ya da çayırlar üzerinde, özellikle deniz civarlarında yetişir.

Notlar: Morfolojik olarak *C. furcata*'ya çok benzerdir. Bazen podesyum uçlarında sored taşıyabilir, kortekste bulunan küçük puların varlığı ve kaba korteks yapısı ile ayırt edilir[8]. Literatürde apotesyum çok yaygın olmamasına rağmen topladığımız örnekte apotesyum oldukça yaygın ve kahverengi renktedir.

Çalışılan Örnek: Rize-İkizdere, Anzer, Çiçekli köyü kuzeyi, *Picea orientalis* ormanı, 40°37'351"K, 40°32'482"D, yükseklik 1950 m, 17/08/2021, **[CLAD 982].**

Şekil 4 *Cladonia scabriuscula* tallusu

5. *Cladonia thomsonii* Ahti

Primer tallus yok. Podesyum taban üzerindeki ölü gevşek kümeler üzerinde gelişir, genellikle 4-6 cm uzunluğundadır, gri-beyaz dallı, 1-3 mm kalınlığında, dallar düzensiz anizotomik, dikotom, kupa yok veya aksillerde belirsiz bir açıklık var, podesyum duvarı olgunlaştıkça çatlayabilir, nadiren pulsu, 1-3 mm uzunluğunda, podesyum yüzeyi areolat, geniş beyaz korteksli, renk sarımsı griden siyaha. Apotesyum kahverengi (Şekil 5). Piknidyum podesyumun uçlarında, renksiz slim içerir. K+ sarı, C– , KC– , P–. Atranorin içerir.

Habitat: Açıklık ve kurak alanlarda gelişim göstermektedir.

Notlar: *C. rangiformis*türüne benzemektedir. Literatüre göre çok az, sadece tanımlandığı tip adresinden bilinen *C. wainii* türüne yakındır fakat podesyumların isotomik dallanması ile ayrılır[9].

Çalışılan Örnek: Kırklareli, Demirköy, Demirköy'ün güneyi, Istranca dağları, *Quercus* ormanı, 41°50'342"K, 27°47'799"D, yükseklik 260 m, 14/09/2021, **[CLAD 81].**

Şekil 5 *Cladonia thomsonii* tallusu

***Cladonia furcata* Grup Üyeleri İçin Tayin Anahtarı**.

1. Podesyum kahverengi, az dallanmış, kaba bir şekilde, granulos değil, çok nadir pul taşır, tabanda tuberkülar düğümler taşır, K+ sarı, P+ kırmızı, atranorin, fumarprotosetrarik asit kompleksi içerir..... ***C. subrangiformis***

1. Podesyum yeşil veya gri, orta derecede dallanmış, genellikle pul taşır, tuberkülar düğüm taşımaz.....**2**

2. Podesyum granulose ve fillidate, uç kısımlarda sored taşıyabilir.....***C. scabriuscula***

2. Podesyum düz, bazı kısımlarda pul taşır, soredsiz.....**3**

3. Podesyum genellikle mavimsi gri, podesyum yüzeyi açık bir şekilde kareli areolat, alg tabakası devamlı değil, K+ sarı, P–, nadiren P+ kırmızı, atranorin, rangiformik ve norrangiformik asit ve nadiren fumarprotosetrarik asit kompleksi içerir..... ***C. rangiformis***

3. Podesyum yüzeyi tek renk, yeşilimsi gri, alg tabakası devamlı **4**

4. P+ kırmızı, K–, fumarprotosetrarik asit kompleksi içerir.....***C. furcata***

4. K+ sarı, P–, atranorin içerir, podesyumlar genellikle dikotomik dallanma gösterir……...……...…..... ***C. thomsonii***

KAYNAKLAR

1. Miadlikowska, J., Kauff, F., Hofstetter, V., Fraker, E., Grube, M., Hafellner, J., ... &Lutzoni, F. New insights into classification and evolution of the Lecanoromycetes (Pezizomycotina, Ascomycota) from phylogenetic analyses of three ribosomal RNA-and two protein-coding genes. *Mycologia*, 2006 *98*(6), 1088-1103.
2. Lumbsch, H. T., &Huhndorf, S. M. Part One. Outline of Ascomycota-2009. Part Two. Notes on Ascomycete Systematics. Nos 4751-5113. *Fieldiana: life and earth sciences*, *1* 2010.
3. Coppins, B. Cladoniaceae. Teuvo Ahti. Flora Neotropica Monograph No. 78. New York: New York Botanical Garden Press. 2000. 362pp., 215 figures, 6 tables. ISBN 0 89327 431 3. *Edinburgh Journal of Botany*, 2002 *59*(3), 459-466.
4. Huovinen, K., & Ahti, T. Biosequential patterns for the formation of depsides, depsidones and dibenzofurans in the genus Cladonia (lichen-forming ascomycetes). In *Annales Botanici Fennici* (pp. 225-234). Finnish Botanical Publishing Board, 1982.
5. Grube, M. Nordic Lichen Flora Vol. 5. Cladoniaceae. By Teuvo Ahti, Soili Stenroos & Roland Moberg 2013. Museum of Evolution, Uppsala University. Pp. 117, 17 plates with colour photos, 250× 195 mm. ISBN 978-91-85221-29-5. Hardback with illustrated, laminated cover and CD-ROM with photos.£ 45.99, $75,€ 55 (quoted from NHBS Environment Bookstore). *The Lichenologist*, 2014, *46*(4), 602-603.
6. Stenroos, S., Hyvönen, J., Myllys, L., Thell, A., & Ahti, T. Phylogeny of the genus Cladonia s. lat.(Cladoniaceae, Ascomycetes) inferred from molecular, morphological, and chemical data. *Cladistics*, 2002 *18*(3), 237-278.
7. Pino Bodas, R., Burgaz, A.R., Martín, M.P., Lumbsch, T. *In :Organisms Diversity & Evolution*, 2011 11, 343-355.
8. Burgaz, A. R., Ahti, T. Cladoniaceae. Flora Liquenológica Ibérica 4. Sociedad Española de Liquenología". Madrid, Cicegraf Ed. 2009.
9. Thomson, J. W. *American Arctic Lichens: The Microlichens* (Vol. 2). Univ of Wisconsin Press. 1984.

TÜRKİYE LİKENİKOL MANTARLARI

Doç. Dr. Mustafa KOCAKAYA[1]
Dr. Öğr. Üyesi Zekiye KOCAKAYA[2]

[1]Yozgat Bozok üniversitesi, Boğazlıyan Meslek Yüksekokulu,
Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü 0000-0003-2306-8094
[2]Kayseri Üniversitesi, Safiye Çıkrıkçıoğlu Meslek Yüksekokulu,
Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü 0000-0001-5248-0462

Likenler üzerinde yasamaya uyum sağlamış, besinlerini üzerlerinde yaşadıkları likenlerden karşılayan mantarlar "likenikol mantar" olarak adlandırılır ve bu mantarlar genellikle liken sistematiği çalışan bilim adamları tarafından çalışılıp liken listeleri ile birlikte yayınlanırlar. Yaklaşık 300 cinse bağlı 1000 kadar tür ile temsil edilen bu mantarların bazılarının konakçı likenler üzerinde tahrip edici etkileri vardır ve bu grupta yer alan mantarlar parazit mantar olarak tanımlanırlar[1]. Diğer taraftan, birçok likenikol mantar, konakçı likenin ne mikobiyont (mantar ortağı) ne de fotobiyont (alg ortağı) ortağına önemli bir zarar vermez ve bunlar parasimbiyont veya kommensal olarak tanımlanırlar[2].

Dünya üzerinde tanımlanan likenikol mantarların konakçı özgüllüğü yüksektir ve %95'inin yalnızca tek bir liken cinsi ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Konakçı bakımından özelleşmemiş likenikol mantarların sayısı son derece düşüktür. Bunun yanı sıra bazı liken gruplarının diğerlerine göre daha fazla konak-spesifik likenikol mantarı barındırdığı bilinmektedir. Bazı liken gruplarının (Arthopyreniaceae, Thelotremataceae gibi) üzerlerinde birkaç zorunlu likenikol mantarı barındırdığı halde, bazılarının (Cladoniaceae, Pertusariaceae gibi) orta derecede likenikol mantarı barındırdığı ve bir grubun (Peltigeraceae) olağandışı yüksek sayılarda likenikol mantar barındırdığı keşfedilmiştir[3].

Ülkemizde likenikol mantarlar araştırmacılar tarafından son 15 yıldır çalışılmaya başlamış olsa da ekolojik çeşitlilik için oldukça önemlidir. Türkiye'de likenikol funguslar ile yapılan çalısmalar son yıllarda hız kazanmıstır. Hafellner ve John (2006) Türkiye'de tespit edilen 63 likenikol fungus taksonunu derlemistir[4]. Özellikle Aladağlar Milli Parkı'nda ve Türkiye'nin diğer bölgelerinde likenikol funguslar üzerine yapılan yoğun çalısmalar sonucu Halıcı (2008) Türkiye'de tespit edilen likenikol fungus türlerinin teshisini kolaylastırmak amacı ile bir teşhis anahtarı hazırlamıs ve türlerin Türkiye'deki yayılısını özetlemistir[5]. 2008 yılında yapılan bu çalısmadan sonra Türkiye'nin çesitli bölgelerinden likenikol fungus kayıtlarını belirlemek için yapılan çalışmalar devam etmiştir[6,7].

Türkiye likenikol mantarları ile ilgili yapılan çalışımalar sonucu ülkemizden şu ana kadar 69 cinse ait 218 likenikol mantar taksonu bilinmektedir. Sırasıyla en çok tür içeren 5 cins şu şekildedir; *Arthonia* (22), *Stigmidium* (16), *Polycoccum* (16), *Endococcus* (16) ve *Lichenostigma* (16)[6,7,8]. Bugüne kadar Ülkemizden verilen likenikol mantarların verildiği iller ve referansları Tablo 1. de verilmiştir.

Tablo 1. Türkiye'den Rapor Edilen Likenikol Mantarlar ve Verildiği İller

Abrothallus bertianus De Not.	Trabzon (John ve Türk, 2017)
Abrothallus cladoniae R. Sant. & D. Hawksw.	Bursa (John ve Türk, 2017)
Abrothallus parmeliarum (Sommerf.) Arnold	Antalya, İzmir, Kayseri, Mersin (John ve Türk, 2017)
Abrothallus prodiens(Harm.) Diederich & Hafellner	Bayburt (John ve Türk, 2017)
*Abrothallus tulasnei*M.S. Cole & D. Hawksw.	Bolu (John ve Türk, 2017)
*Abrothallus usneae*Rabenh.	Trabzon (John ve Türk, 2017)
*Adelococcus immersus*Etayo & Breuss	Trabzon (John ve Türk, 2017)
*Arthonia anatolica*Halıcı & Candan	Eskişehir (John ve ark., 2020); Kayseri, Konya (John ve Türk, 2017)
Arthonia apotheciorum(A. Massal.) Almq.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Van (John ve Türk, 2017)
Arthonia clemens(Tul.) Th. Fr.	Trabzon, Kayseri, Manisa, Malatya, Antalya, Iğdır (John ve Türk, 2017)
Arthonia epimela(Norman ex Almq.) Minks	Elazığ (John ve Türk, 2017)
*Arthonia epiphyscia*Nyl.	Iğdır, İzmir, Konya, Manisa (John ve Türk, 2017)
*Arthonia epitoninia*Halıcı & Candan	Ankara (John ve Türk, 2017)
*Arthonia excentrica*Th. Fr.	Manisa (John ve Türk, 2017)
*Arthonia follmanniana*Diederich	Mersin (John ve ark., 2020)
Arthonia fuscopurpurea(Tul.) R. Sant.	Gümüşhane (John ve Türk, 2017)
*Arthonia hawksworthii*Halıcı	Kahramanmaraş (John ve Türk, 2017)
Arthonia hertelii(Calat., Barreno & V.J. Rico) Hafellner & Volk. John	Afyonkarahisar, Denizli, Eskişehir (John ve ark., 2020); Ağrı, Kayseri, Konya (John ve Türk, 2017)
Arthonia intexta Almq.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Ardahan, Kayseri, Niğde (John ve Türk, 2017)
Arthonia lecanorina(Almq.) R. Sant.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Kayseri, Niğde (John ve Türk, 2017)
Arthonia molendoi (Heufl. ex Arnold) R. Sant.	Afyonkarahisar, Denizli, Isparta, Sivas (John ve ark., 2020); Adana Adıyaman Bitlis, Iğdır (John ve Türk, 2017)
*Arthonia oligospora*Vězda	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Arthonia peltigerina (Almq.) H. Olivier	Afyonkarahisar (John ve Türk, 2017)
*Arthonia phaeophysciae*Grube & Matzer	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Iğdır, Manisa, Ordu (John ve Türk, 2017)

*Arthonia protoparmeliopseos*Etayo & Diederich	Iğdır (John ve Türk, 2017)
*Arthonia punctella*Nyl.	Mardin (John ve Türk, 2017)
*Arthonia rinodinicola*Candan & Halıcı	Malatya (John ve Türk, 2017)
Arthonia subfuscicola(Linds.) Triebel	Ankara, İzmir (John ve Türk, 2017)
Arthonia varians(Davies) Nyl.	Afyonkarahisar, Giresun, Isparta, Tokat (John ve ark., 2020); Adana, Ankara, Denizli, Edirne, Elazığ, Eskişehir, Gaziantep, Hatay Iğdır, İstanbul, İzmir, Kayseri, Konya, Kütahya, Manisa, Niğde, Trabzon, Yozgat (John ve Türk, 2017)
*Biatoropsis usnearum*Räsänen	Hatay (John ve Türk, 2017)
*Buelliella poetschii*Hafellner	Burdur (John ve Türk, 2017); Denizli (John ve ark., 2020)
Capronia minutosetosa Halıcı, D. Hawksw., A.Ö. Türk & Candan	Manisa (John ve Türk, 2017)
Capronia peltigerae(Fuckel) D. Hawksw.	Afyonkarahisar, Aydın, Eskişehir, Gümüşhane, İzmir, Kastamonu (John ve Türk, 2017)
Carbonea aggregantula (Müll. Arg.) Diederich & Triebel	Ağrı (John ve Türk, 2017)
Carbonea supersparsa(Nyl.) Hertel	Ardahan, Eskişehir, Iğdır (John ve Türk, 2017)
Carbonea vitellinaria(Nyl.) Hertel	Adana Adıyaman, Ağrı, Aksaray, Bitlis, Bolu, Bursa, Eskişehir, Giresun, Iğdır, Kastamonu, Kayseri, Kırşehir, Konya, Malatya, Nevşehir, Niğde, Rize, Sivas, Trabzon, Uşak, Yozgat (John ve Türk, 2017); Afyonkarahisar, Denizli, Isparta (John ve ark., 2020)
Carbonea vorticosa (Flörke) Hertel	Iğdır, Ordu (John ve Türk, 2017); Giresun, Isparta (John ve ark., 2020),
*Cercidospora caudata*Kernst.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020), Iğdır, Kayseri, Konya, Malatya, Niğde (John ve Türk, 2017)
Cercidospora crozalsiana (H. Olivier) Nav.-Ros., Cl. Roux & Casares	Afyonkarahisar (John ve Türk, 2017); Eskişehir (John ve ark., 2020)
Cercidospora epicarphinea(Nyl.) Grube & Hafellner	Eskişehir (John ve ark., 2020); Kayseri, Konya (John ve Türk, 2017)
Cercidospora epipolytropa(Mudd) Arnold	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Cercidospora macrospora(Uloth) Hafellner & Nav.-Ros.	Adana, Afyonkarahisar, Ağrı, Ankara, Balıkesir, Eskişehir, Iğdır, Kayseri, Konya, Niğde (John ve Türk, 2017); Denizli (John ve ark., 2020)
*Cercidospora melanophthalmae*Nav.-Ros., Calat. & Hafellner	Iğdır (John ve Türk, 2017)
*Cercidospora solearispora*Calat., Nav.-Ros. & Hafellner	Iğdır, Konya (John ve Türk, 2017)

Cercidospora verrucosaria(Linds.) Arnold	Denizli (John ve Türk, 2017); Isparta (John ve ark., 2020)
*Cercidospora werneri*Nav.-Ros., Calat. & Hafellner	Denizli, Sivas (John ve Türk, 2017); Eskişehir (John ve ark., 2020)
Cercidospora xanthoriae(Wedd.) R. Sant.	Kayseri, Iğdır, Sivas (John ve Türk, 2017)
Chaenothecopsis consociata(Nádv.) A.F.W. Schmidt	Bolu, Giresun (John ve Türk, 2017)
*Clypeococcum hypocenomycis*D. Hawksw.	Denizli (John ve ark., 2020); İzmir, Eskişehir (John ve Türk, 2017)
*Codonmyces lecanorae*Calat. & Etayo	Burdur (John ve Türk, 2017)
Corticifraga fuckelii(Rehm) D. Hawksw. & R. Sant.	Artvin (John ve Türk, 2017)
Corticifraga peltigerae(Fuckel) D. Hawksw. & R. Sant.	Artvin, Konya, Manisa, Yozgat (John ve Türk, 2017)
*Dacampia caloplacicola*Halıcı, Candan & Etayo	Afyonkarahisar (John ve Türk, 2017)
*Dacampia cladoniicola*Halıcı & A.Ö. Türk	Denizli (John ve ark., 2020); Eskişehir, Manisa (John ve Türk, 2017)
*Dacampia muralicola*Halıcı & D. Hawksw.	Kayseri, Konya (John ve Türk, 2017)
*Dacampia rubra*Halıcı, Candan & Calat.	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Dacampia rufescentis(Vouaux) D. Hawksw.	Eskişehir, Isparta, Kastamonu, Yozgat (John ve Türk, 2017)
Dactylospora glaucomarioides(Willey ex Tuck.) Hafellner	Giresun (John ve Türk, 2017)
Dactylospora homoclinella(Nyl.) Hafellner	Denizli (John ve ark., 2020); Konya, Zonguldak (John ve Türk, 2017)
Dactylospora lobariella (Nyl.) Hafellner	Zonguldak (John ve Türk, 2017)
*Dactylospora mediterranea*Sarrión & Hafellner	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Dactylospora parasitica(Flörke) Arnold	Bursa Çanakkale (John ve Türk, 2017); Denizli (John ve ark., 2020)
Dactylospora saxatilis(Schaer.) Hafellner	Iğdır, Kayseri, Zonguldak (John ve Türk, 2017)
*Didymocyrtis epiphyscia*Ertz & Diederich	Yozgat (Kocakaya, 2021)
Diederichomyces caloplacae(D. Hawksw.) Crous & Trakun.	Konya, Kayseri (John ve Türk, 2017)
Diederichomyces foliaceiphilus(Diederich, Kocourk. & Etayo) Crous & Trakun.	Eskişehir (John ve Türk, 2017)
*Endococcus exerrans*Nyl.	Manisa (John ve Türk, 2017)

*Endococcus janae*K. Knudsen	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Endococcus macrosporus(Hepp ex Arnold) Nyl.	Denizli (John ve ark., 2020); Adana, Iğdır, İstanbul, İzmir, Kayseri, Konya, Yozgat (John ve Türk, 2017)
*Endococcus nanellus*Ohlert	Manisa (John ve Türk, 2017)
*Endococcus perpusillus*Nyl.	Kayseri, Kırşehir (John ve Türk, 2017)
Endococcus propinquus(Körb.) Trevis.	Adıyaman (John ve Türk, 2017)
*Endococcus pseudocarpus*Nyl.	Niğde (John ve Türk, 2017)
*Endococcus rugulosus*Nyl.	Denizli, Eskişehir (John ve ark., 2020); Iğdır, Kayseri, Konya, Malatya (John ve Türk, 2017)
*Endococcus stigma*Nyl.	Iğdır İstanbul (John ve Türk, 2017)
*Endococcus variabilis*Halıcı, Kocourk. & Diederich	Kayseri (John ve Türk, 2017)
*Endococcus verrucosus*Hafellner	Malatya (John ve Türk, 2017)
*Endohyalina brandii*Giralt, van den Boom & Elix	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020)
Endohyalina insularis(Arnold) Giralt, van den Boom & Elix	Afyonkarahisar, Isparta (John ve ark., 2020),
Endohyalina interjecta(Müll. Arg.) Giralt	Denizli, Eskişehir (John ve ark., 2020)
Epicladonia stenospora(Harm.) D. Hawksw.	Kars, Kastamonu (John ve Türk, 2017)
Gemmaspora lecanorae(Werner) D. Hawksw. & Halıcı	Kayseri, Niğde, Iğdır (John ve Türk, 2017)
*Henfellra muriformis*Halıcı, D. Hawksw., Z. Kocakaya & Kocakaya	Konya (John ve ark., 2020)
*Illosporium roseum*Mart.	Karabük (John ve ark., 2020)
Intralichen baccisporus D. Hawksw. & M.S. Cole	Niğde (John ve Türk, 2017)
Intralichen christiansenii(D. Hawksw.) D. Hawksw. & M.S. Cole	Adıyaman, Çanakkale, Iğdır, İzmir, İstanbul, Kayseri, Konya, Gaziantep, Bolu, Eskişehir, Balıkesir (John ve Türk, 2017)
Intralichen lichenicola(M.S. Christ. & D. Hawksw.) D. Hawksw. & M.S. Cole	Iğdır (John ve Türk, 2017)
Labrocarpon canariensis(D. Hawksw.) Etayo & Pérez-Ort.	İzmir, Karaman (John ve Türk, 2017)
*Lichenochora aprica*Hafellner & Nik. Hoffm.	Muğla (John ve Türk, 2017)
*Lichenochora atrans*Halıcı, K. Knudsen & Candan	Afyonkarahisar (John ve Türk, 2017)
Lichenochora verrucicola (Wedd.) Nik. Hoffm. & Hafellner	Bitlis (John ve ark., 2020)
Lichenochora weillii(Werner) Hafellner	Yozgat (Kocakaya, 2021)

& R. Sant.	
*Lichenoconium aeruginosum*Diederich, M. Brand, van den Boom & Lawrey	Ardahan, Ordu (John ve Türk, 2017)
Lichenoconium erodens M.S. Christ. & D. Hawksw.	Bursa, İstanbul, İzmir, Kayseri, Sivas, Zonguldak (John ve Türk, 2017)
Lichenoconium lecanorae(Jaap) D. Hawksw.	Iğdır, Giresun, Trabzon, Yozgat (John ve Türk, 2017)
Lichenoconium pyxidatae(Oudem.) Petr. & Syd.	Bolu, Gümüşhane, Kastamonu, Konya, Sivas (John ve Türk, 2017)
Lichenoconium usneae(Anzi) D. Hawksw.	Bursa, Hatay, Trabzon (John ve Türk, 2017)
*Lichenoconium xanthoriae*M.S. Christ.	Yozgat (Kocakaya, 2021)
Lichenodiplis lecanorae (Vouaux) Dyko & D. Hawksw.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Adana, Bolu, Kayseri, Niğde, Sinop, Sivas, Zonguldak (John ve Türk, 2017)
*Lichenodiplis lichenicola*Dyko & D. Hawksw.	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Lichenostigma alpinum(R. Sant., Alstrup & D. Hawksw.) Ertz & Diederich	Niğde (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma anatolicum*Halıcı & Kocakaya	Sivas (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma cosmopolites*Hafellner & Calat.	Afyonkarahisar, Balıkesir, Eskişehir (John ve ark., 2020); Bolu, İzmir, Niğde (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma dimelaenae*Calat. & Hafellner	Iğdır, Yozgat (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma elongatum*Nav.-Ros. & Hafellner	Ağrı, Ankara, Eskişehir, Iğdır, İzmir, Kayseri, Niğde (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma maureri*Hafellner	Afyonkarahisar, Elazığ, Isparta (John ve ark., 2020); Ardahan, Bolu, Bursa, Çanakkale, Eskişehir, İzmir, Manisa, Kayseri, Muğla, Yozgat (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma radicans*Calat. & Barreno	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Iğdır (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma rouxii*Nav.-Ros., Calat. & Hafellner	Manisa, Uşak (John ve Türk, 2017)
Lichenostigma rupicolae Fern.-Brime & Nav.-Ros.	Muğla (John ve Türk, 2017)
*Lichenostigma subradians*Hafellner, Calat. & Nav.-Ros.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Iğdır (John ve Türk, 2017)
Lichenostigma triseptatum Halıcı & D. Hawksw.	Ankara, Iğdır, Kayseri, Konya, Malatya (John ve Türk, 2017)
*Lichenothelia convexa*Henssen	Adana, Kayseri (John ve Türk, 2017)
Lichenothelia rugosa(G. Thor) Ertz &	Afyonkarahisar, Eskişehir (John ve ark., 2020); Iğdır

Diederich	(John ve Türk, 2017)
*Llimoniella muralicola*Halıcı	Denizli (John ve Türk, 2017)
Llimoniella scabridula(Müll. Arg.) Nav.-Ros. & Hafellner	Sivas (John ve Türk, 2017)
Merismatium nigritellum(Nyl.) Vouaux	Adana, Manisa (John ve Türk, 2017)
*Microsphaeropsis caloplacae*Etayo & Yazıcı	Sivas (John ve Türk, 2017)
Montanelia disjuncta(Erichsen) Divakar, A. Crespo, Wedin & Essl.	Ardahan, Bursa, Erzincan, Iğdır, Kayseri, Rize, Trabzon (John ve Türk, 2017)
Muellerella erratica(A. Massal.) Hafellner & Volk. John	Afyonkarahisar, Denizli, Eskişehir, Iğdır Isparta (John ve ark., 2020); Balıkesir, İzmir, Kayseri, Konya, Nevşehir, Siirt, Sivas, Uşak, Van, Yozgat (John ve Türk, 2017)
Muellerella lichenicola(Sommerf.) D. Hawksw.	Afyonkarahisar, Eskişehir, Isparta, Manisa (John ve ark., 2020); Antalya, İstanbul, Kayseri, Konya, Niğde, Uşak (John ve Türk, 2017)
Muellerella pygmaea(Körb.) D. Hawksw.	Adana, Ağrı, Balıkesir, Bayburt, Eskişehir, Elazığ, Iğdır, İstanbul, İzmir, Kars, Kayseri, Malatya, Manisa, Niğde, Trabzon, Uşak (John ve Türk, 2017); Isparta (John ve ark., 2020)
Muellerella ventosicola(Mudd) D. Hawksw.	Ankara, Iğdır, Niğde (John ve Türk, 2017); Isparta (John ve ark., 2020)
Nectriopsis lecanodes (Ces.) Diederich & Schroers	Erzurum, Kastamonu (John ve Türk, 2017)
Neolamya peltigerae(Mont.) Theiss. & Syd.	Artvin, Samsun (John ve Türk, 2017)
Nesolechia fusca(Triebel & Rambold) Pérez-Ort.	Adana, İzmir (John ve Türk, 2017); Elazığ (John ve ark., 2020)
Nesolechia oxyspora(Tul.) A. Massal.	Afyonkarahisar, Eskişehir, Isparta (John ve ark., 2020); İzmir, Manisa, Muğla (John ve Türk, 2017)
*Nigropuncta rugulosa*D. Hawksw.	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Opegrapha glaucomaria(Nyl.) Källsten	Denizli, Erzurum, Trabzon (John ve Türk, 2017)
Opegrapha parasitica(A. Massal.) H. Olivier	Sinop (John ve Türk, 2017)
*Opegrapha pulvinata*Rehm ex Arnold	İzmir (John ve Türk, 2017)
*Opegrapha vulpina*Vondrák, Kocourk. & Tretiach	Bitlis (John ve Türk, 2017)
Phacopsis cephalodioides(Nyl.) Triebel & Rambold	Manisa (John ve Türk, 2017)
Phaeospora parasitica	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020)
Phaeospora rimosicola(Leight.) Hepp ex Stein	Kayseri (John ve Türk, 2017)

*Phaeosporobolus usnea*D. Hawksw. & Hafellner	Bursa, Eskişehir, Giresun, Hatay, Trabzon (John ve Türk, 2017)
*Phoma candelariellae*Z. Kocakaya & Halıcı	Eskişehir, Kütahya (John ve ark., 2020)
Phoma peltigerae(P. Karst.) D. Hawksw.	Afyonkarahisar Isparta (John ve ark., 2020); Bilecik, Bursa, Kütahya (John ve Türk, 2017)
*Phoma recepii*Halıcı & Candan	Denizli, Manisa (John ve Türk, 2017)
Plectocarpon lichenum(Sommerf.) D. Hawksw.	Bolu, Rize, Zonguldak (John ve Türk, 2017)
*Plectocarpon scrobiculatae*Diederich & Etayo	Gümüşhane, Iğdır, Trabzon (John ve Türk, 2017)
*Polycoccum acarosporicola*Halıcı & D. Hawksw.	Denizli (John ve ark., 2020); Kayseri, Malatya (John ve Türk, 2017)
*Polycoccum aksoyi*Halıcı & V. Atienza	Afyonkarahisar, Bursa, Eskişehir (John ve ark., 2020); Kayseri Konya (John ve Türk, 2017)
*Polycoccum anatolicum*Halıcı & Akgül	Isparta (John ve Türk, 2017)
*Polycoccum crassum*Vězda	Artvin, Gümüşhane, İzmir, Malatya, Muğla, Yozgat (John ve Türk, 2017)
Polycoccum cartilaginosum(Arnold) D. Hawksw.	Malatya (John ve Türk, 2017)
Polycoccum dzieduszyckii(Boberski) D. Hawksw.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Manisa (John ve Türk, 2017)
*Polycoccum evae*Calat. & V.J. Rico	Iğdır (John ve Türk, 2017)
Polycoccum marmoratum(Kremp.) D. Hawksw.	Isparta (Koç et al. 2017); Kayseri, Niğde (John ve Türk, 2017)
Polycoccum microstictum(Leight.) Arnold	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Polycoccum peltigerae (Fuckel) Vězda	Artvin, Kastamonu (John ve Türk, 2017)
Polycoccum pulvinatum(Eitner) R. Sant.	Burdur (John ve Türk, 2017)
Polycoccum sporastatiae(Anzi) Arnold	Eskişehir (John ve Türk, 2017)
*Polycoccum teresum*Halıcı & K. Knudsen	İzmir (John ve Türk, 2017)
Pronectria leptaleae(J. Steiner) Lowen	İstanbul (John ve Türk, 2017)
Pronectria robergei(Mont. & Desm.) Lowen	Artvin (John ve Türk, 2017)
*Pronectria xanthoriae*Lowen & Diederich	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Malatya (John ve Türk, 2017)
*Pseudorobillarda peltigerae*Diederich	Muğla (John ve Türk, 2017)
Reflactohilum peltigerae	Trabzon (John ve Türk, 2017)
Rhymbocarpus fuscoatrae(Hafellner) Diederich & Etayo	Tunceli (John ve ark., 2020)
Rhymbocarpus geographici(J. Steiner)	İzmir (John ve Türk, 2017)

Vouaux	
Roselliniella cladoniae(Anzi) Matzer & Hafellner	Manisa, Rize (John ve Türk, 2017)
Rosellinula frustulosae(Vouaux) R. Sant.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020), Yozgat (John ve Türk, 2017)
Rosellinula haplospora(Th. Fr. & Almq.) R. Sant.	Adana, Malatya (John ve Türk, 2017); Afyonkarahisar (John ve ark., 2020)
Sagediopsis campsteriana(Linds.) D. Hawksw. & R. Sant.	Kayseri (John ve Türk, 2017)
Sarcopyrenia cylindrospora(P. Crouan & H. Crouan) M.B. Aguirre	Muğla (John ve Türk, 2017)
*Sclerococcum montagnei*Hafellner	Bitlis (John ve ark., 2020)
Sclerococcum sphaerale(Ach.) Fr.	Iğdır (John ve Türk, 2017)
*Sclerococcum tephromelarum*Etayo & Calat.	Bingöl (John ve ark., 2020)
*Scutula cladoniicola*Alstrup & D. Hawksw.	Çanakkale (John ve Türk, 2017)
Skyttea elachistophora (Nyl.) Sherwood & D. Hawksw.	Tunceli (John ve ark., 2020)
Sphaerellothecium cladoniae(Alstrup & Zhurb.) Hafellner	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); İzmir (John ve Türk, 2017)
*Sphaerellothecium cladoniicola*E.S. Hansen & Alstrup	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Bitlis, Erzincan, Sivas (John ve Türk, 2017)
Sphaerellothecium parietinarium(Linds.) Hafellner & Volk. John	Kocaeli (John ve Türk, 2017)
*Sphaerellothecium parmeliae*Diederich & Etayo	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Bursa (John ve Türk, 2017)
*Sphinctrina leucopoda*Nyl.	Ordu, Yozgat (John ve Türk, 2017)
*Sphinctrina tubiformis*A. Massal.	Giresun (John ve Türk, 2017)
Sphinctrina turbinata(Ach.) Stein	Antalya, Bursa, Rize (John ve Türk, 2017)
Stenocybe pullatula(Ach.) Stein	Giresun, Trabzon (John ve Türk, 2017)
*Stigmidium cerinae*Cl. Roux & Triebel	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Kayseri, Niğde (John ve Türk, 2017)
Stigmidium congestum(Körb.) Triebel	Bolu, İzmir, Kayseri, Sakarya (John ve Türk, 2017); Eskişehir (John ve ark., 2020)
*Stigmidium epixanthum*Hafellner	Uşak (John ve Türk, 2017)
Stigmidium eucline(Nyl.) Vězda	Trabzon (John ve Türk, 2017)
Stigmidium gyrophorarum (Arnold) D. Hawksw.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Eskişehir, Kayseri (John ve Türk, 2017)
*Stigmidium humidum*Pérez-Ort., Halıcı & K. Knudsen	Afyonkarahisar (John ve Türk, 2017)
*Stigmidium johnii*Halıcı & D. Hawksw.	Kayseri, Niğde (John ve Türk, 2017)

*Stigmidium leucophlebiae*Cl. Roux & Triebel	Karabük, Kastamonu (John ve Türk, 2017)
Stigmidium microspilum (Körb.) D. Hawksw.	Giresun (John ve ark., 2020)
Stigmidium peltideae(Vain.) R. Sant.	Afyonkarahisar, Aydın, Eskişehir, Gümüşhane, Muğla, Niğde, Yozgat (John ve Türk, 2017)
Stigmidium psorae(Anzi) Hafellner	Ankara, Manisa (John ve Türk, 2017)
Stigmidium pumilum(Lettau) Matzer & Hafellner	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Kayseri (John ve Türk, 2017)
*Stigmidium rouxianum*Calat. & Triebel	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Kayseri (John ve Türk, 2017)
Stigmidium squamariae(B. de Lesd.) Cl. Roux & Triebel	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Kayseri, Konya, Niğde (John ve Türk, 2017)
Stigmidium tabacinae(Arnold) Triebel	Elazığ, Iğdır, İzmir, Malatya, Uşak (John ve Türk, 2017); Eskişehir (John ve ark., 2020)
*Stigmidium xanthoparmeliarum*Hafellner	Eskişehir, İzmir (John ve Türk, 2017)
*Syzygospora bachmannii*Diederich & M.S. Christ.	Kastamonu, Rize (John ve Türk, 2017)
Talpapellis beschiana(Diederich) Zhurb., U. Braun, Diederich & Heuchert	Kastamonu (John ve ark., 2020)
Telogalla olivieri(Vouaux) Nik. Hoffm. & Hafellner	Karaman (John ve Türk, 2017)
Toninia episema(Nyl.) Timdal	Burdur, Kayseri (John ve Türk, 2017); Afyonkarahisar (John ve ark., 2020)
Toninia plumbina(Anzi) Hafellner & Timdal	Hatay (John ve Türk, 2017)
Tremella caloplacae(Zahlbr.) Diederich	Elazığ (John ve Türk, 2017)
*Tremella candelariellae*Diederich & Etayo	Yozgat (John ve ark., 2020)
Tremella macrobasidiata J.C. Zamora, Pérez-Ort. & V.J. Rico	Çorum (John ve ark., 2020)
Unguiculariopsis groenlandiae (Alstrup & D. Hawksw.) Etayo & Diederich	Adana (John ve Türk, 2017); Niğde (John ve Türk, 2017)
*Weddellomyces heterochrous*Nav.-Ros. & Cl. Roux	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Karaman (John ve Türk, 2017)
*Weddellomyces macrosporus*D. Hawksw., Renob. & Coppins	Afyonkarahisar, Denizli, Eskişehir (John ve ark., 2020); Bursa, Konya, Malatya (John ve Türk, 2017)
*Weddellomyces pertusariicola*Halıcı	Trabzon (John ve ark., 2020)
*Weddellomyces turcicus*Halıcı & Orange	Kayseri, Malatya, Niğde (John ve Türk, 2017)
Xanthoriicolam physciae(Kalchbr.) D. Hawksw.	Bursa (John ve Türk, 2017)
*Zwackhiomyces aspiciliae*Halıcı & Candan	Kütahya (John ve Türk, 2017)

Zwackhiomyces calcaria(Flagey) Hafellner & Nik. Hoffm.	Uşak (John ve Türk, 2017)
*Zwackhiomyces cervinae*Calat., Triebel & Pérez-Ort.	Afyonkarahisar (John ve ark., 2020); Elazığ, Iğdır, Konya, Malatya (John ve Türk, 2017)
Zwackhiomyces coepulonus(Norman) Grube & R. Sant.	Afyonkarahisar, Denizli, Eskişehir (John ve ark., 2020); Ankara, Bolu, Iğdır, Kayseri, Konya, Niğde, Sivas, Yozgat (John ve Türk, 2017)
Zwackhiomyces dispersus(J. Lahm ex Körb.) Triebel & Grube	Isparta (John ve ark., 2020)
*Zwackhiomyces kiszkianus*D. Hawksw. & Miądl.	Artvin (John ve Türk, 2017)
Zwackhiomyces lecanorae(Stein) Nik. Hoffm. & Hafellner	Bolu, Kayseri, Konya, Manisa, Niğde (John ve Türk, 2017)
Zwackhiomyces lithoiceae(B. de Lesd.) Hafellner & Volk. John	Gaziantep, Konya (John ve Türk, 2017)
Zwackhiomyces sphinctrinoides(Zwackh) Grube & Hafellner	Adıyaman, Elazığ, Kayseri, Konya, Niğde (John ve Türk, 2017); Sivas (John ve ark., 2020)
*Zwackhiomyces turcicus*Kocakaya, Halıcı & Aksoy	Konya (John ve Türk, 2017)

nachgewiesenen Taxa. *Herzogia*, *19*, 155-176.
5. Halici, M. G. (2008). A key to the lichenicolous Ascomycoto (including mitosporic fungi) of Turkey. *Mycotaxon*, *104*.
6. John, V., Güvenç, Ş., & Türk, A. (2020). *Additions to the checklist and bibliography of the lichens and lichenicolous fungi of Turkey* (p. 32). Wangen: Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg.
7. Kocakaya, M. (2021). Didymocyrtis epiphyscia, Lichenochora weillii, and Lichenoconium xanthoriae newly recorded from Turkey. *Mycotaxon*, *136*(2).
8. John, V., Türk, A. (2017). Türkiye Likenleri Listesi. Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayını. İstanbul.

İSTATİSTİKSEL VERİ DOĞRULUĞU VE İSTATİSTİKSEL ANALİZE GİRİŞ

Prof. Dr. Hülya EMİNÇE SAYGI

Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi,
ORCID: 0000-0002-3408-6709

Giriş

İstatistik sayılarla uğraşır, sayılar günlük yaşamda sayma, ölçme, tartma gibi işlerin sonunda bulunan ve birimlerin kaç olduğunu belirleyen sözlerdir. Fizik, kimya, biyoloji gibi pozitif bilimlerin çalışma yöntemleri gözlem ve deneyler sonucu oluşan olayları genelde sayı ile ifade etmek biçiminde gerçekleşir.

Araştırma ile ilgili analiz için herhangi bir belirti veya eğilim bulmayı ve ayrıca veri kümelerindeki herhangi bir hatayı işaret etmeyi gerektirir. Çoğu durumda, sahadan veya laboratuvardan veri toplanması, uygulamaların ve etkilerinin veya araştırmanın amaçlarının farkında olmayan teknisyenler tarafından gerçekleştirilir. Sadece normal işlerini yaparlar ve bir dizi yönergeyi takip ederler. Verilerin doğruluğu ve kesinliği konusunda dikkatli olmayabilirler çünkü ölçtükleri her şeyi kaydederler. Bununla birlikte, bazı durumlarda veriler, araştırma hedefi, hipotezi veya uygulamadan çok haberdar olanlar tarafından kaydedilebilir, örneğin öğrenci araştırması. Veri kaydederken çok dikkatlidirler; bu nedenle, hipotezlerini destekleme konusunda bir miktar önyargıya sahip olabilirler. İlk durumda, tarafsız veri olasılığı daha yüksektir, ancak daha fazla hata olabilir. İkinci durumda ise, hatalardan kaçınılır, ancak önyargılı veriler olabilir. Kodlamadan önce tüm veriler dikkatlice kontrol edilmelidir. Herhangi bir garip veri dikkatle ele alınmalıdır. Sorunlar varsa, aykırı değerlerin (uç noktalar) düzeltilebilmesi veya yeterli gerekçe ile reddedilebilmesi için nedenler bulunmalıdır.

Araştırma ile ilgili veri analizi çok önemlidir, çünkü tek bir yanlış veri çarpık ortalamalara ve medyanlara neden olabilir, dolayısıyla tüm analizin tekrarlanması gerekir. Bu nedenle, gerçek istatistiksel analiz, yalnızca araştırmacı hiçbir hata veya aykırı değer olmadığından tamamen emin olduğunda başlamalıdır.

Veri doğruluğu ve kesinliği

Doğruluk, bir ölçümün, değişkenin gerçek veya beklenen değerine yakınlığını ifade eder. Her değişken için uygun birimler ve bunların ölçüm seviyeleri (kg, g, mg, mg, vb.), kaydedilen verilerin mümkün olduğunca doğru olabilmesi için seçilmelidir. Örneğin, bir balığın ağırlığı bir ondalık sayıya kadar ölçülebilir, örn. 8,5 g veya iki ondalık basamağa kadar, ör. 8,53 g vb., gereken ölçümün doğruluk düzeyine ve ayrıca ölçüm cihazının kapasitesine veya tipine bağlı olarak. Hassasiyet oldukça sık yanlış anlaşılmıştır. Tekrarlanan ölçümlerin veya veri noktalarının birbirine yakınlığı anlamına gelir. Ancak ölçüm sırasında herhangi bir faktör etkilenirse, veri noktaları yakın olabilir ancak doğru olmayabilir. Bu nedenle hem doğruluk hem de kesinlik için çalışıyoruz. Şekil 1, doğruluk ve kesinlik arasındaki farkı açıklar.

Kesin ölçümün temel ilkesi, istatistiğin bunları tespit edebilmesi ve farklılıkların önemli olup olmadığını belirleyebilmesi için verilerde varyasyonları sergilemek için yeterli alan olması gerektiğidir. Genel olarak, ölçülmesi beklenen minimum ve maksimum değerler arasında 30 ila 300 ara seviye olmalıdır. Örneğin, denememizdeki balıkların ağırlıklarının 5 g ile 10 g arasında değişeceğini bekliyorsak, 5 g ile 10 g arasında yalnızca 5 ara adım olacağından gramları ondalık rakamlar olmadan kaydeden bir terazi kullanılmamalıdır. Bir ondalık sayıya kadar kayıt yapabilen bir teraziye ihtiyacımız var, yani kaydedilen veriler 5,0 g, 5,1 g, 5,2 g, vb.'ye 10,0 g'a kadar benzeyecek. Minimum (5.0) ve maksimum (10,0) değerler arasında yaklaşık 51 adım olacaktır. İki ondalık basamağa kadar ölçebilen bir terazi de gerekli değildir. 5,00 g ile 10,00 g arasında ölçülürse 501 ara adım olacaktır. Bu nedenle, bu durumda ölçüm veya bir ondalık basamağa kadar kaydedilen veriler yeterlidir. Aynı ilke diğer birimler için de uygulanmalıdır. Veriler ondalık basamaklar kullanılarak gerekenden daha kesin olarak kaydedilmişse, yalnızca anlamlı rakamları tutmak için yuvarlanmaları gerekir. Hesaplanan veya türetilen değişkenlerin bir rakamdan fazla olabileceği genel bir kuraldır. Örneğin, Ege bölgesindeki çiftlerde çalışanların ortalama aile büyüklüğü 3,5 olabilir, oysa aile fert sayısı gerçekte 3,5 olamaz.

Benzer şekilde, rakamlar hesaplanırken cevaplar, kullanılan en az doğru rakamdan daha doğru ifade edilmemelidir. Örneğin:

- ✓ 7.300 + 95.8 = 7.395.8 (yanlış) => 7.396 (doğru)
- ✓ 7.300,0 + 95,8 = 7.395,8 (doğru)
- ✓ 6,35 × 4,1236 × 270 × 471,417 = 3.332.876.799 (yanlış) => 3.332.877,799 (doğru)

Tablo 1, kaç basamağın anlamlı olduğuna bağlı olarak çeşitli şekillerde raporlanabilen hesaplanmış değerlerin örneklerini göstermektedir. Yuvarlatılmış sayılardan sonra anlamlı olmayan çok sayıda sıfır varsa, sayıların kelimelerle yazılması önerilir, örn. 5.6 milyon, 5.600.000 veya 5 milyon ve 6 yüz bin yazmaktan daha iyi veya daha kısa olurdu.

Tablo 1. Önemli rakam örnekleri.

Sıra No	Hesaplanan Değer	Dört Önemli Basamak	Üç Önemli Basamak	İki Önemli Basamak	Bir Önemli Basamak
1	513,72	513,7	514	510	500
2	7.883.733	7.883.000 (7.883 milyon)	7.880.000 (7.88 Milyon)	7.800.000 (7.8 milyon)	8.000.000 (8 Milyon)

Gözlem ve deneylerin sayılarla belirlenmesi onlara kesinlik kazandırır. Ancak yapılan her ölçme işinde az ya da çok belirsizlik olduğu düşünülmelidir.

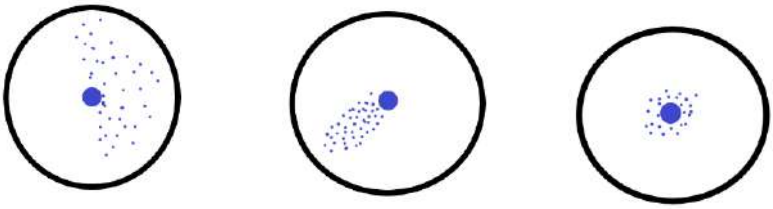
Belirsizlik ölçümde kesinliğin dışında kalandır. Başka değişle kesinlik taşımaz. Belirsizlik ölçü aracının duyarlılığına bağlıdır. Öte yandan araştırıcının becerisi ve duyu organlarının seçebilme yeteneğin belirsizliğin azlığı ya da çokluğunu etkiler.

Belirsizliğin azlığı ya da çokluğu ölçü aracı ve araştırıcı yeteneklerinin yanında araştırmanın amacına da bağlıdır. Örneğin; yunuslarla ilgili bir çalışmada balık boyunun milimetre ile belirlenecek duyarlıkta ölçülmesi anlamsızdır. Ancak hamsi balığı ölçümlerinde birim olarak mm kullanılabilir.

Ölçü yaparken ölçülen şeyin sınırları ile ölçü aracının bölme çizgileri çakışmayabilir. Örneğin santimetre (cm) bölümleri olan bir cetvelle bir balığın boyutlarını ölçmek gerektiğinde balığın 1 cm'den uzun, 2 cm'den kısa olması durumunda 1,7 cm veya 1,75 cm ya da 1,8 cm gibi tahminler yapmak gerekir. Bu ölçümlerde 1 kesinlikle bilinen sayı, 0,7- 0,75- 0,8 sayıları ise belirsiz sayılardır. O halde bu sayıları araştırıcı gözünün duyarlılığı sınırları içinde tahmin etmiş olmaktadır.

Balığın ölçümünün milimetrik bir cetvelle yapılması durumunda boy 1,7 çizgisiyle tam çakıştığında 1 ve 7 sayıları kesin rakamlar olacaktır. Sonuç 1,7 cm veya 1,70 cm şeklinde yazılabilecektir. İkinci biçimde sayıda sıfırın bulunması, boyutu değiştirmemesine karşın ölçüm işleminin duyarlılığını göstermesi bakımından anlamlıdır. Benzer biçimde bir termometre ile yapılan ölçümlerde de du- yarlık daha düşük boyutta bölünmüş olanında, daha rahat sağlanır.

Kulağa çok basit gelse de çoğu araştırmacının verileri kaydederken ve sonuçları bildirirken önemli sayılar konusunda dikkatli olmadıklarını düşünüyor. Verilerin kaydedilmesindeki doğruluk düzeyi, gerekli ekipman/alet tipini belirler. Örneğin, yavru balıkları tartmak için bir gramın iki ondalık basamağı ölçebilen bir terazi gereklidir, oysa büyütme denemeleri için daha büyük balıkları (100 g veya üzeri) tartmak için iki ondalık basamağa kadar ölçmek gerekli değildir. Böyle bir durumda 1 gr ile 1000 gr arasında basit bir terazi ölçümü yeterli olacaktır.



Ne doğruluk ne de Kesinlik var | Kesinlik var ama doğruluk yok | Hem kesinlik hemde doğruluk var

Şekil 1 Doğruluk ve kesinlik arasındaki farkı gösteren diyagram.

Hatalar ve kaynakları

Verilerdeki hatalar, uygulama etkilerini maskeleyebilir ve kolayca hatalı sonuçlara ve önerilere yol açabilir. Bu nedenle, hataları önlemek, en aza indirmek veya ayırmak için önlemler almak son derece önemlidir, bu nedenle kaynaklarını bilmek önemlidir. Aşağıdaki bölümlerde üç ana hata türü açıklanmıştır.

Büyük hatalar: Bu hatalar, eksik veya eksik veriler, eksik önemli kişiler/zamanlardır. Bu hatalar nedeniyle veriler ne doğru ne de kesin hale gelmektedir. Bu nedenle, bu hatalardan mümkün olduğunca kaçınılmalı veya en aza indirilmelidir.

Sistematik hatalar: Önyargı, yuvarlama ve cihazların hatalı kalibrasyonu nedeniyle tekrar tekrar meydana gelen hatalara sistematik hatalar denir. Bu hataların varlığında veriler kesin olabilir ancak doğru değildir. Hatalı olarak kaydedilen verileri uygun hata kanıtlarıyla ayarlayarak, yenileyerek veya yeniden hesaplayarak bu hataları ayırmak, önlemek veya en aza indirmek mümkündür.

Rastgele veya artık hatalar (sistematik olmayan): Bunlar, tahmin edilemeyecek şekilde kalan hatalardır. Her birey/nesne birbirinden farklı olduğu için tüm hataları tamamen ortadan kaldırmak imkansızdır. Hatalara genellikle karşılaştırmanın temeli olan deneysel hatalar denir.

Hata minimizasyonu ve ayırma

Araştırmacılar düzgün bir şekilde planlama yaparsa, uygun örnekleme yöntemlerini kullanırsa, deneme veya araştırma projesini kontrol altında tutarsa ve verilerin yeniden kodlanmasından kaçınırsa büyük ve sistematik hatalardan kaçınılabilir. Birçok araştırmacı, başka bir türetilmiş değişkeni hesaplamaları ve karşılaştırmaları gerektiğinde verileri tekrar girer veya yuvarlatılmış rakamlar alır. Bu gibi durumlarda hata yapma şansı artar. Bu nedenle, daha önce bir kez girilmişse, orijinal veri dosyasından kopyalayıp yapıştırmanız şiddetle tavsiye edilir. Artık hatadan kaçınmak imkansızdır, ancak mümkün olan en küçük hataya

indirgenebilir. Aşağıdaki yedi kural, hataların azaltılmasına yardımcı olacaktır (Yamane, 1967; Bhujel, 2011).

1. **Deneysel koşullar ve işlemler:** Mümkün olduğunda/nerede olursa olsun, deneme sırasında oluşturulan verilerin daha az değişkenliğe sahip olması için denemeyi önceden ayarlamak ve önceden çalıştırmak akıllıca olacaktır. Cihazların, ekipmanların, reaktiflerin veya diğer kimyasalların, deney sistemlerinin veya anketlerin ön testi gereklidir.
2. **Malzemeler, yöntemler ve ekipman:** Boyut uygulama değilse, deneme için mümkün olduğunca aynı boy ve yaşta balık/insan veya deney materyali (birim) kullanılması gerekir. Benzer şekilde, tüm deneme süresi için aynı yöntem kullanılmalıdır, Mümkün olduğunda/olduğunda, deney süresi boyunca aynı alet veya en azından aynı model kullanılmalıdır.
3. **Randomizasyon:** Bu, tüm uygulamalara benzer ve eşit şanslar sağladığı için deney tasarımında istatistiksel teorinin temel taşıdır. Rastgeleleştirme normalde piyango yöntemi veya bir tablo kullanılarak veya elektronik tablo programları oluşturularak rastgele sayılar kullanılarak yapılır.
4. **Eşleştirme:** Eşleştirme, deneysel birimlerin ikiye gruplandırılması anlamına gelir. Aynı yaş grubundan bile aynı büyüklükteki hayvanları/insanları bulmak son derece zordur. Bu gibi durumlarda, boyut farkının etkisi, bunları boyuta göre eşleştirerek ve her iki işlemi de atayarak ayrılabilir.
5. **Engelleme:** Engelleme, benzer deney birimlerinin tek bir grup halinde gruplandırılması anlamına gelir. Amacı, sistemde zaten var olan ve kaçınılması imkansız veya çok pahalı olan etkileri ayırmaktır. Kanal, gölge, farklı göletler/arsalar, mahalleler, topluluk vb. faktörlerin neden olduğu bu tür etkiler tedavi etkilerini maskeleyebilir; bu nedenle, veriler analiz edilirken ayrılmaları gerekir. Bir blok zaman açısından olduğu gibi alan olarak da uzaysal olabilir.
6. **Ek değişkenlerin/faktörlerin ölçümü:** Gerçekte, biyolojik bir sistem, birkaç faktörün birlikte hareket ettiği ve tedavi(ler) dışındaki faktörlerin etkilerinin ayrılmasının neredeyse imkansız olduğu çok karmaşıktır. Belirli deneysel koşullarda beklenen ve söz konusu değişkenleri etkileyebilecek herhangi bir değişiklik ölçülmelidir. Etkileri kovaryans analizi kullanılarak ayrılabilir. Bu nedenle, uygulama olarak kabul edilmeseler bile bu tür değişkenleri ölçmek gerekir.
7. **Artan uygulama ve replikasyon sayısı:** Regresyon veya Faktör Analizi için deneysel tasarımlarda replikasyon ve/veya tedavi seviyelerinin arttırılması, kesinliği ve doğruluğu artırabilir. Deneysel hata ancak aynı şekilde işlem gören en az iki birim varsa ölçülebilir. Aynı şeyin tekrar tekrar gerçekleştiğini görürsek, bu tür koşullar mevcutsa, o olayın tekrar olacağına daha fazla güveniriz. Minimum çoğaltma ikidir, ancak yalnızca iki çoğaltma kullanmanın bir riski

vardır ve kabul edilemez olarak kabul edilir. Temel olarak, tekrarlama ne kadar yüksek olursa, araştırma sonuçları o kadar güvenilir olacaktır. Ancak, daha yüksek tekrarlı denemeler pahalıdır ve bazen tesisler mevcut değildir. Tarımsal araştırmalar için dört ila sekiz tekrar önerilmiştir; ancak, çoğu su ürünleri araştırmasında üç tekrar kullanılır. Temel ilke, eğer çok az varyasyon bekleniyorsa, o zaman sadece üç tekrarın yeterli ve kabul edilebilir olacağıdır, ancak bir araştırmacı diğer faktörler üzerinde daha az kontrol olacağından ve varyasyonun yüksek olacağından şüpheleniyorsa, o zaman daha fazla tekrar kullanılmalıdır. Tedaviler, tekrarlar ve deney üniteleri ile dikkatli olunmalıdır. Araştırmacılar sahte çoğaltma konusunda dikkatli olmalıdır. Örneğin; Bir tanktaki tek tek balıkları ölçen tekrar numuneleri veya alt numuneler, eğer tank bir deneysel birim ise, sahte çoğaltmadır. Yetiştirme denemesinde, tanklar, kafesler ve hatta havuzlar deney birimleri olabilir. Öte yandan, bir üreme denemesinde, değişkenler bireysel performansa dayalı olarak kaydedileceğinden, bireysel balıklar deney birimi olabilir. Bir büyütme denemesindeyken, bir tank, kafes veya havuzdaki tüm balıklar bir grup olarak kabul edilir ve tüm grubun ortalama ağırlığı, başka bir tedavi grubunun ortalamasıyla karşılaştırmak için kullanılır. Tedaviler ya mekansal olarak ya da zaman açısından tekrarlanabilir. Deney birimleri yeterli değilse, zaman içinde çoğaltılabilirler, ör. haftalık, aylık, yıllık, zamansal veya mevsimsel değişiklikler hakkında ek bilgi sağlayabilir. Saha denemesinde, yeterli replikasyonun olmaması olasılığı vardır ve bu da önemsiz sonuçlar verebilir; bu nedenle, anlamlı olmayan farkın yetersiz replikasyondan mı yoksa gerçek tedavi etkilerinden mi kaynaklandığını belirlemek için güç analizine ihtiyaç vardır.

Verilerin İstatistiksel Analizi

İlk olarak yapılan araştırma ile ilgili veriler değişkenlerden elde edilir. Bu açıdan da verileri ölçüm biçimine göre üç grupta toplanabilir;

Ölçümle Belirtilen Sürekli Veriler; Rüzgarın hızı, balığın boyu, ağırlığı, kandaki biyokimyasal değerler, ölçümle belirtilen değişkenlerdir. Bu değişkenler süreklidir. Sürekli değişken iki aralıkda her değeri alabilen, örneğin; 15 cm ile 16 cm arasındaki balıkların 15,1 – 15,2, ... 15,9, gibi noktalı değerleri alabilen değişkenlerdir. Genellikle normal dağılıma uygunluk gösterirler. Sınıflar birbirine geçişlidir. Bu değişkenlere "nicel" değişkenler de denmektedir.

Sayısal Olarak Belirtilen Kesikli Veriler; Bir havuzda ölen ve yaşayan balık sayısı, balıkların yaşları gibi sayı ile belirtilen fakat kesikli (sürekli olmayan) değişkenlerdir. Örneğin, balığın yaşı ya 3'tür ya da 4'dür. Diğer bir şekilde açıklanacak olursa, bir araştırmacı tarafından toplanan balık yetiştiricilerinin ailelerinin büyüklüğüne ilişkin veriler aşağıdadır. Veriler, 1'den 20'ye kadar olan

aile sayısına göre ilgili bir sırayla düzenlenmiştir. Bunları bir sıklık tablosunda düzenleyin, bir çubuk grafik çizin ve en düşük ve en yüksek aile sayısına sahip aile boyutlarını işaretleyin. Ayrık bir değişken de geniş bir aralığa sahipse (minimum maksimum), gruplama gereklidir. Oluşturulacak grupların sayısı, verilerin amacına ve doğasına bağlıdır. Ancak temel ilke, grup veya sınıf sayısının çok fazla veya az olmamasıdır. Sınıf sayısı 8 ile 12 arasında olmalıdır. Barları birbirinden oldukça ayrı görünüyor. Bu, daha fazla çubuğu barındırabileceğini, yani aynı alana ek bilgilerin eklenebileceğini gösterir.

Nitelik (İsimsel) Olarak Belirtilen Veriler; İyileşti-iyileşmedi, sarı saçlı-siyah saçlı, dişi-erkek, hasta-sağlam, köysel bölge-kentsel bölge, uygun-uygun değil gibi nitelik olarak belirtilen verilerden kimi durumlarda nitelik olarak belirtilen bu veriler belirli bir özelliğe göre sıraya da dizilebilir. Örneğin; çok uygun, uygun, az uygun, uygun değil gibi.

Araştırma ile ilgili verilerin istatistiksel analizleri genel olarak konu olarak iki ana gruba ayrılır. Buna göre;

Tanımlayıcı istatistik; Elde edilen verilerin sınıflandırılması, frekans dağılımlarının yapılması, bu dağılımların ortalama, yüzde oranları, standart sapma vb ölçülerle tanımlanması ve bulguların Çizelge ve grafiklerle okuyuculara sunulması tanımlayıcı istatistiğin konularıdır.

Çıkarımsal istatistik; Örneklemden elde edilen bulgularla örneklemin çekildiği evren hakkında tahminlerde bulunma, karşılaştırmalar yapma ve kararlara varma işlemleri çıkarımsal istatistiğin konularıdır (Elbek ve diğ., 2013).

Herhangi bir veriyi analiz etmeden önce ilk eğilimleri, aykırı değerleri ve diğerlerini keşfetmeye yönelik birkaç adım ve yöntem vardır. Araştırma ile ilgili veri analizi, aslında veriler kaydedilmeye başlandığı andan itibaren başlamalıdır. Deneyimli bir kişi, herhangi bir aşırı değer olduğunda hemen işaret edebilir, olası neden (ler)i keşfedebilir ve veri sayfasına bazı notlar yazabilir. Bu nedenle deney ve veri kayıt sistemleri veya ekipmanları yönetilirken veri sayfaları ayrı ve her bir değişkene özel olmalıdır, örneğin; kronolojik olarak dosyalanabilen bir gün için bir sayfa, veri sayfası, (verileri toplayan) kişinin kayıtlarını, tarihi, saati ve diğer koşulları içermelidir, böylece keşifsel veri analizi sırasında veya daha sonraki aşamalarda herhangi bir zamanda herhangi bir şüphe olması durumunda tüm veriler geriye doğru izlenebilir (Sokal, 1995). Uygun istatistiksel analize başlamadan önce aşağıdaki ana adımlar önerilmektedir.

1. **Herhangi bir hata olup olmadığını kontrol etme;** Bariz hatalar, orijinal verileri iki kez kontrol edin, başka birinden kontrol etmesini isteyin (hatalarınızı göremeyebilirsiniz), Kayıt hassasiyeti, kaydedici/enstrüman farklılıkları, tedavi seviyeleri ve süresi ile eğilimler, herhangi bir artış/azalma, uygulama yanıtları, uç değerler

2. Diğerleriyle karşılaştırma; Verileri karşılaştırmak, yayınlanmış formlarda benzer ve alakalı veriler bulurlarsa, araştırmacıların çalışmalarında güven oluşturmasına yardımcı olur, örneğin: Dergiler, Kitaplar ve tutanaklar, Gazeteler, tezler, raporlar ve diğer formlardır.

3. Faydalı araçlar:

✓ **Tablolar:** Bir bakışta görülebilecek büyük miktarda bilgiyi barındırabileceğinden, sonuçların bir özetini içeren bir tablo çizmek zorunludur. Kesin sayıları gösterebilir, ör. sonuçların tahmin edilebileceğine bağlı olarak frekans ve dağılımı, kümülatif frekans, toplam, ortalama, maksimum, minimum vb.

✓ **Grafikler:** Her değişken için araştırma ile ilgili veri analizindeki ilk adım, verilerin dağılımını görmek için dağılım grafiklerinin çizilmesiyle başlar. Çizgi grafikler eğilimleri görmek/göstermek için kullanılabilirken çubuk grafikler ayrık seriler içindir. Veriler dairesel şekilde ise pasta grafikler kullanılmalıdır. Verilerin doğasına ve hedeflere bağlı olarak, çeşitli diğer grafik türleri, örneğin; frekans dağılım poligonları veya histogramlar kullanılabilir. Raporlar veya kağıtlar çok sayıda grafikle yüklenmemelidir. Keşif aşamasında, tüm değişkenler için grafikler yapılabilir, ancak özellikle son sunum veya yayında bunlara daha fazla vurgu yapmak için sadece çok önemli bulgular için kullanılmalıdır.

✓ **Resimler ve diyagramlar:** Tek bir iyi resim, bir şeyi bin kelimeden daha iyi tanımlayabilir. Bu nedenle, mümkün olan her yerde resimlerin kullanımı en üst düzeye çıkarılmalıdır. Ancak dikkatli olunmalıdır, çünkü resimler ve diyagramların kapladığı alan çok büyük olabilir; bu nedenle sunumlara/yayınlara dahil edilmeleri sorunlu olabilir.

✓ **Beklenmeyen olaylar/veriler:** Uç değerlerin kaydedilmesi veya gözlemlenmesi yaygındır. Beklenmedik olsalar bile onları atmayın. Nedenlerini ve çözümlerini bulmaya çalışın. Basit notlar ve açıklamalar bazen çok önemli olabilir.

4. Temel varsayımlar:

Detaylı istatistiksel analize başlamadan önce, numunelerden toplanan verilerin tedavilerin herhangi bir eklemeli etkisini gösterip göstermediğini veya blokların ve hataların toplamsal olup olmadığını belirlemek gerekir. Her tekrardan toplanan veriler veya gözlemler ve bunların varyanslarının normal olarak dağıldığı veya homojen olduğu varsayılır.

a) Normal dağılım: Bir veri seti normal olarak dağılmışsa, frekans dağılımı, popüler olarak normal eğri olarak bilinen bir grafik oluşturur (Şekil 4.2). Normal eğri karakteristik olarak tek modlu, çan şeklinde ve ortalama etrafında simetriktir yani (çarpıklık = ±1) ve çok sivri veya çok düz değildir (basıklık = ±3). Veri serileri tamamen normal ise ortalama, medyan ve mod eğrinin ortasında

olacaktır veya veri serileri aynıdır ve ortalama her zaman varyanstan daha yüksektir. Normalliği bilmek için araştırmacıların normal olmayanı bilmeleri gerekir (Sokal and Rohlf, 1987). Normal olmama için aşağıdaki iki kelimenin bilinmesi önemlidir:

✓ **Çarpıklık:** asimetrinin ölçüsü, yani sağa veya sola doğru bir eğrinin sivriliği. Sıfır (0) çarpıklık elde etmek çok zordur, yani tamamen normaldir. Bu nedenle genel olarak +1 ile -1 arasında çarpıklığa sahip veri kümeleri normallik içinde kabul edilir. Negatif çarpıklık değeri, eğrinin sola doğru, pozitif ise sağa doğru işaret edildiği anlamına gelir.

✓ **Basıklık:** Bir eğrinin yüksekliğinin veya tepe noktasının ölçüsü. Genel olarak basıklık değerleri 2 ile 4 arasında olan veri setleri normal kabul edilir. Yükseklik 4'ten yüksekse leptokurtik, 2'den düşükse platykurtic olarak adlandırılır (Tablo 2).

✓

Tablo 2 Normalliğe göre çarpıklık ve basıklığın özeti.

Çarpıklık	< -1 (Sola Çarpık)	0 (Normal)	> +1 (Sağa Çarpık)
Basıklık	<2 (Yassı Basık)	3 (Normal veya Orta Basık)	>4 (Sivri Basık)

b) Varyans heterojenliği: Normal dağılımın özelliklerinden biri homojen varyanstır. Frekans eğrilerinin doğası ayrıca varyansların homojen mi yoksa heterojen mi olduğunu gösterebilir. Yaygın olarak kabul edilen göstergelerden biri de varyans düzeyidir. Standart sapma(lar) ortalamadan (X) büyükse, veri setinin normal olmadığı kabul edilir.

Veri dönüştürme, Student t-testi, F-testleri veya ANOVA gibi geleneksel istatistiksel testlerin çoğunda ve regresyon analizi normal dağılım için tasarlanmıştır. Özellikle biyolojik alanda çok sayıda kontrolsüz faktörün varlığından dolayı, normal dağılmış verilere sahip olma şansı çoktur. Toplanan veriler normal dağılmamışsa, araştırmacı önce verileri normal hale getirmek için dönüştürmelidir. Dönüştürme işleminden sonra tekrar parametrik testler kullanarak analiz etmeli eğer varsayımlar yerine geliyorsa sonuca bağlanmalıdır. Ancak dönüşümlerden sonra varsayımlar karşılamıyorsa parametrik olmayan testler kullanarak analiz edilmelidir. Bu amaçla parametrik teste karşılık gelen İstatistikçiler ayrıca parametrik olmayan testler geliştirilmiştir. Veri dönüştürmenin başlıca üç yöntemi kısaca şu şekildedir.

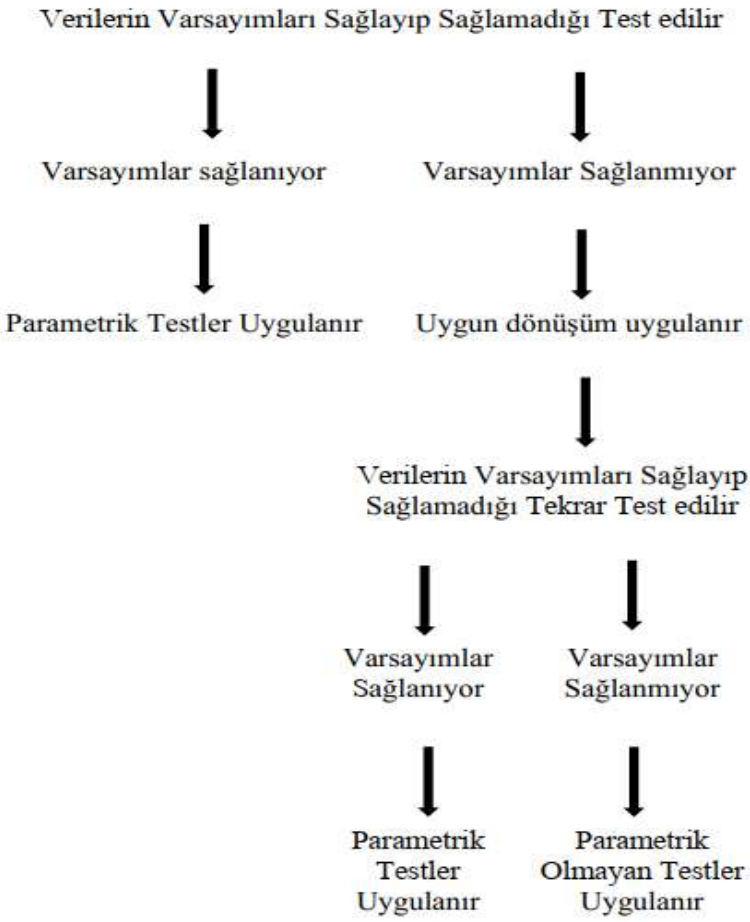
✓ **Karekök ($\sqrt{X}$):** Karekök dönüşümü, çoğunlukla geniş aralıklara sahip oran veya yüzde verilerini saymak için kullanılır. Örneğin, yavruların emzirme

sırasında hayatta kalma oranı %0 ila %100 arasında değişebilir. %30 ile %70 arasındaki yüzde verilerinin normalde dönüşüme ihtiyacı yoktur. Varyans ortalamayla eşit ve orantılıysa, karekök dönüşümü en uygunudur. 0 değerli yüzde verisi durumunda, karekök elde edilebilmesi için $\sqrt{X + 0,5}$ eklenir. Tüm verilere 0,5 eklenmesi yalnızca analiz amacıyla gereklidir, bu nedenle ilave edilen 0,5 sonucu etkilemez.

✓ **Log veya Ln:** Log veya doğal log (Ln: 2,718282) dönüşümü, toplama etkisinden çok çarpma etkisi olan geniş bir tamsayı aralığına sahip veriler için uygundur. Log veya Ln dönüşümü, bu çarpımsal etkiyi, normal dağılımın özelliği olan toplamsal olarak değiştirir. Frekans eğrisi çizildiğinde verilerin özelliklerinden biri sağa çarpık ve standart sapma ortalamayla orantılı veya etkiler hızlı büyüyen organizmalarda meydana gelen çarpımsal veya üstel olduğu durumlarda kullanılır. Bir veri serisindeki bir gözlem bile 10'dan küçükse, log dönüşümünün yapılabilmesi için 1 eklenir, örneğin; Ln(X+1) veya Log (X + 1) olarak kullanılır.

✓ **ArcSine veya açısal dönüşüm:** Açısal (ArcSine), yani Asin(x), dönüşümü de varyasyonu en aza indirmek için kullanılmıştır. Normalde karekök dönüşümü, yani Asin (X) ile birleştirilir. Yüzde verileri durumunda, eğer %0 değerleri varsa bu değerler 1/4n ile, %100 değerleri varsa ise 100 – 1/4n ile değiştirilmelidir.

Dönüşümün arkasındaki temel ilke, verileri normale getirmek ve varyasyonu azaltmaktır. Varyans oranı (VA/VB) karekök kullanılarak dönüştürülmelidir. Dönüştürülen veriler kullanılarak bir parametrik test yapıldığında, rapor, makale veya tez sonuçlarında sunulabilmesi için orijinal ölçeğe dönüştürülmesi gerekir. Örneğin, karekök dönüştürülmüş verilerin karesi alınmalı $\left(\sqrt{X}\right)^2$ ve log veya Ln dönüştürülmüş veriler için anti log (Logx) kullanılarak orijinal verilere geri dönüştürülmelidir. Benzer şekilde, ArcSine veya açısal dönüşüm veya Karekök, ArcSine, $Sin(X)^2$ kullanılarak yeniden dönüştürülmelidir. Birçok araştırmacı, yüzde biçiminde gördüklerinde verilerini dönüştürmek için acele eder. Bununla birlikte, genel bir kural olarak, yüzde verileri %30-70 aralığındaysa, dönüştürülmeleri gerekmez. Bu aralığın dışında tek bir gözlem bile varsa, o zaman tüm veri setinin dönüşümden önce 100'e bölünerek dönüştürülmesi gerekir. Örneğin, karekök dönüşümü kullanılarak gerçekleştirilir (Bhujel., 2011).



Şekil 1. Doğru İstatistiksel Analiz Yöntemini Belirleme Diyagramı

Araştırma ile ilgili verilerin analizinde eğer varsayımlar karşılanıyorsa, Parametrik testler ile istatistik analizlerle çözümlenebilir, fakat varsayımlar karşılanmıyorsa o zaman ilk olarak uygun dönüşüm uygulanmalı, sonra tekrar varsayımlar test edildikten sonra eğer sağlanıyorsa parametrik testlerle çözümlenebilir. Aksi takdirde parametrik olmayan testlerle çözümlenmelidir (Şekil 1).

Kaynakça

1. Bhujel, R. C. (2011). *Statistics for aquaculture*. John Wiley & Sons, 376s.
2. Elbek, A. G, Oktay, E. Saygı, H. (2013). *Su Ürünlerinde İstatistik*. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Yayın No. 19, Ders Kitabı Dizin No. 6, ISBN 978-605-338-024-5, BornovaİzmirBornova, 290 s.
3. Sokal R. R, Rohlf F. J. (1987). *Introduction to Biostatistics*. 2nd edition *Francise & Co, New York,* 374p.
4. Sokal, R. R. (1995). The principles and practice of statistics in biological research. *Biometry*, 451-554.
5. Yamane, T. (1967) *Statistics: An Introductory Analysis,* 2nd edition. Harper & Row, New York, pp 886–7.
6. Zar, J. H. (2013). *Biostatistical Analysis*, Pearson New International, Fiftth edition, 760p, ISSBN:9781292037110.

ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERM MODELLERİ

Dr. Mehmet Can DAL

ORCID: 0000-0001-6474- 6053

1.Giriş

Adsorpsiyon yöntemi geçmişi eski mısırlılara kadar uzanan kadim bir yöntemdir. Eski mısırlılar odun kömürünü renk gidermede kullanmışlardır [1]. Günümüzde ağır metal kirliliği ile ilgili çok çalışma yapılmaktadır [2]. Ağır metal giderimi ile ilgili çalışma alanlarından biri de adsorpsiyondur. Ancak adsopsiyon bununla sınırlı değildir. Deniz [3] ve göllerdeki [4] sedimentlerin adsorplama kapasitesinden, atmosferdeki küresel ısınmaya yol açan CO_2'yi adsorplamaya [5], tekstil sanayisinde boyalarının kumaşa tutunmasından, ağır metallerin çözeltiden arındırılmasına [6-10] çözeltiden boyaların giderilmesine [11-15], ilaçların adsorpsiyonu gibi [16] değişik alanlarda uygulama alanı bulmaktadır.

Bilimsel çalışmalar, adsorpsiyon izotermi [17] kinetik [18] ve termodinamik alanında yoğunlaşmaktadır.

Günümüzde yeni malzemeler sentezlenmekte ve bu malzemerin adsorplama özellikleri hakkında çalışmalar sıklıkla yapılmaktadır. Özellikle adsorplayıcı olarak nanomalzeme, biyomalzeme [19] ve kompozitlerin kullanımında popülarite artmaktadır.

1.1. Adsorpsiyonun tanımı ve doğası

Gaz fazından ya da sulu çözeltiden kütlenin adsorplanan denilen kütlenin, adsorplayıcı denilen katının yüzeyine tutunması olayıdır. Başka bir tanıma göre ise adsorpsiyon şöyledir: Adsorpsiyon, adsorplayıcı maddenin yüzeyi ile, adsorplanan madde arasında, atom molekül veya iyonların birbirine bağlanmasıyla meydana gelen fiziksel veya kimyasal olaydır Adsorplayıcı; sıvı yada gaz fazındaki molekülleri yüzeyde tutan madde, adsorplanan ise katının yüzeyinde tutunan madde olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyonu fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayırmak mümkündür. Fiziksel adsorpsiyona fizisorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyona ise kemisorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyon, diğer bütün kimyasal olaylarda olduğu gibi selektiftir. Eğer adsorpsiyon türünün fiziksel veya kimyasal olduğu net değilse, bu durumda olaya sorpsiyon denir.

Çizelge 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [20]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında gerçekleşir	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında kimyasal ilgi gerektirir
Sıcaklık	Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Egzotermiktir	Endotermik veya egzotermik olabilir
Etkin olan kuvvetler	Daha çok Van der waals bağları etkilidir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkilidir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorbatın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme hızı	Oldukça hızlıdır. Aktiflenme enerjisi sıfıra yakındır	Tepkimenin hızını aktiflenme enerjisi belirler
Yüzeyin dolması	Tek tabakalı veya çok tabakalı gerçekleşir.	Tek tabakalı gerçekleşir.
Adsorpsiyon entalpisi	5-40 kj/mol	40-800 kj/mol
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir. Adsorplanmış faz sıcaklığın arttırılması ve basıncın düşürülmesiyle rahatlıkla desorplanabilir	Genellikle tersinmezdir. Adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve ürünler kimyasal tepkimenin ürünleri de olabilir

1.3. Adsorpsiyon dengesinin oluş mekanizması

Adsorpsiyon izotermlerinin tümü adsorpsiyon dengesine dayanır. Adsorpsiyonun başlangıç anından denge anına ulaşıncaya kadar olan safhasıyla, adsorpsiyon kinetiği bilimi ilgilenir. Denge olayı bir çözelti ile adsorplayıcı arasında olsun: Başlangıçta Çözeltinin derişimi en üst düzeydedir. Çözelti derişimi (C_i) ile temsil edilmektedir. Adsorpsiyon olayı cereyan ettikçe, çözeltide bulunan adsorplanan miktarı düşer, bununla paralel olarak konsantrasyon da düşer. Başlangıçta olay hızlı cereyan eder. Bunu iki nedenle açıklamak mümkündür. Birincisi; derişim yüksek olduğu için çarpışma teorisi gereği [21] birim alanda adsorplanan miktarı arttığı için adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki temas sıklığı artar. İkincisi; adsorplayıcının yüzeyi henüz örtülmediği için adsorplanan maddenin bağlanacağı yüzeydeki fonksiyonel bölge sayısı yüksektir.Olay ilerledikçe, yukarıda sayılan nedenlerin azalması ile adsorplama hızı düşer. Her adsorplayıcının bir adsorplama kapasitesi vardır. Kapasiteye ulaşıldığında artık adsorpsiyon dengesine ulaşılmış olur. Bu andan itibaren adsorplanan miktarda artma ve çözeltinin konsantrasyonunda azalma olmaz. Bu denge dinamik bir dengedir. Yani

adsorplayıcı ile adsorplanan arasında madde alışverişi devam etmektedir. Ancak alınan ve verilen miktar birbirine eşit olduğu için denge durumu korunmaktadır. Şunu da belirtmekte yarar var; sistem teorik olarak sonsuz zaman diliminde dengeye gelmektedir. Pratikte kısa zamanda denge sağlanmakta (çoğu kez 0-5 saat içinde)ve kütle artışı ölçülemeyecek kadar küçük seviyelere düşmektedir.

1.4. Adsorpsiyon dengesi ile ilgili hesaplamalar

Adsorpsiyon dengesi ile ilgili hesaplamalar şöyle yapılabilir:

Denge anındaki derişim uygun bir yöntem ile (AA.S. cihazı, UV-vis spektrofotometresi, HPLC, ICP vs.) bulunur.

Dengede alıkonulan konsantrasyonu şöyle hesaplanabilir:

$$C_a = C_i - C_e \quad (1)$$

Burada;

C_a= Adsorplanan (uptaken) derişimi,

C_i= Başlangıç derişimini ve

C_e= Dengedeki çözeltinin derişimini ifade eder.

Başka bir deyişle, C_a ve C_e'nin toplamı başlangıç derişimini verir.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m.1000} \quad (2)$$

q_e = Gram adsorplayıcı başına dengede kalan miktarı

V = Çözeltinin hacmini,

m = Adsorplayıcının kütlesini ifade eder.

2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorplayıcı miktarı, çözeltiler için derişim, gazlar için basınç, sıcaklık, pH, tanecik büyüklüğü adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında sayılabilir.

2.1. Adsorplayıcı miktarı

Adsorplayıcı miktarının değişimi gram adsorplayıcı başına düşen çözelti hacmini değiştirir. Adsorplayıcı miktarı artarsa adsorplanan miktar artar. Ancak artış doğrusal değildir, bir eğri çizer ve bir maksimum değere yakınsar. Bu maksimum değer q_m veya q_{max} olarak adlandırılır.

Şekil 1'de farklı adsorplayıcı miktarlarının değişimi sonucu adsorpsiyon dengesinin değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi adsorplayıcı miktarı arttıkça denge anındaki adsorplanan miktar (q_e)artmaktadır.

2.2. pH etkisi

Adsorpsiyon pH'tan doğrudan etkilenir. pH hem adsorpsiyon kapasitesini hem adsorpsiyon hızını değiştirir. Adsorplayıcının yüzeyi negatif veya pozitif yüklüdür.pH hidrojen iyon konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Ortamdaki H^+ iyonu varlığı bir taraftan adsorplayıcı yüzeyindeki fonksiyonel bölgeleri domine ederek yüzeyin karakterini değiştirirken, diğer taraftan adsorplayıcı ile yarışa girer. pH'ın etki mekanizması maddeden maddeye farklılık gösterebilir. Düşük pH, adsorplayıcının textürünün kalıcı biçimde hasar görmesine neden olabilir. Yüksek pH'larda ise (genelde pH 8'den hemen sonra) ortamdaki metal iyonlarının çökmesi ile sonuçlanır. Sonuç olarak, çok düşük ve çok yüksek pH'ın genelde adsorpsiyonu olumsuz etkilediği söylenebilir.

2.3. Çözelti derişimi veyangazın kısmi basıncı

Çarpışma teorisi gereği birim hacimde ne kadar etkileşecek madde varsa, etkileşme o kadar çok olur. Bu, hem adsorpsiyon kapasitesini hem de temas süresini etkiler. 'Birim hacimdeki madde miktarı' ifadesi çözeltiler için derişimi, gazlar için ise kısmi basıncı ifade eder. Sonuç olarak adsorpsiyon miktarı ve hızı, adsorplanan madde ile temas halindeki çözelti derişimi ve adsorplanan madde ile doğru orantılıdır.

2.4. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık etkisi adsorpsiyon olayının ısı alan (endotermik) veya ısı veren (egzotermik) olması durumuna göre değişir. Fiziksel adsorpsiyon egzotermiktir. Gazların adsorpsiyonu bu türden bir olaydır. Bu arada şunu da söylemekte yarar var: CO_2,SO_2 veya SO_3 gibi gazlar adsorplanan maddeye kimyasal olarak bağlanabilir. Ancak her halukarda olay egzotermiktir. Çünkü gaz fazından yüzeyde fikslenmiş faza geçerken bir hal değişimi olur ve iki faz arasındaki ısı farkı gaz halinin ısısı daha yüksek olduğu için dışarı verilir.

Kimyasal adsorpsiyon ise endotermik veya egzotermik olabilir. Sonuç olarak; adsorpsiyon olayı endotermik ise adsorpsiyon kapasitesi ve hızı artan sıcaklıkla artar. Buna karşın, egzotermik ise adsorpsiyon kapasitesi ve hızı artan sıcaklıkla azalır.

2.5. Tanecik büyüklüğü

Tanecik büyüklüğü azaldıkça temas yüzeyi artar. Temas yüzeyinin artması, adsorpsiyonun oluşması için uygun zemin oluşturur.

3. ADSORPSİYON MODELLERİ

Literatürde adsorpsiyon olayını anlatan çok sayıda model olmakla beraber burada en öne çıkan dört modeli inceleyeceğiz. Bunlar Langmuir , Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduchkevich modelleridir.

3.1. Langmuir İzoterm modeli

Teorik altyapısı olan bir modeldir . Langmuir izoterm modelinin bazı kabulleri vardır. Buna göre;

1. Atom ve moleküller yüzeydeki birbirinden ayrı aktif bölgeler tarafından adsorplanır.
2. Her aktif bölge sadece bir molekülü adsorplar.
3. Adsorplanan yüzeyi yekparedir.
4. Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur.

Langmuir modeli şöyle ifade edilebilir [22].

$$q_e = q_m \frac{bP}{1+bP} \quad (1)$$

Gazlar için oluşturulmuş olan denklem, çözeltilere uyarıldığında P yerine C_e alınır. Doğrusal Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi şöyle ifade edilebilir;

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (2)$$

Burada;

P; Adsorplanan gazın dengedeki kısmi basıncı (atm)

C_e; Adsorbanın ait denge derişimi (mgL^{-1})

q_e; Denge anındaki adsorbanın maddenin miktarı (mgg^{-1})

q_m; Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1})

b; Langmuir sabiti (Lmg^{-1})

K_L; Langmuir sabiti (Lmg^{-1})

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

değerlerini ifade etmektedir. İzoterm sabitlerini bulmak için doğrusal olmayan (nonlineer) veya doğrusal (lineer) yöntemler kullanılabilir.

Doğrusal olmayan yöntemde bilgisayar programları aracılığı ile eşitlik.1 ve 2'deki denkleme sabitler uydurularak ve bulunan sonuçların tekrara tekrar denklemde yerine konularak (iterasyon yöntemi) yaklaşık sonuçlar elde edilir.

Doğrusal yöntemde ise modelin doğrusal eşitliği baz alınarak grafik çizilir. Grafikten direk olarak sabitler elde edilir. Daha hızlı ve pratik olarak uygulanabilir, karmaşık bilgisayar programları gerektirmez. Hatta bilgisayar bile gerektirmez. Milimetrik kağıtlara çizilecek bir grafik ile sabitler elde edilebilir. Langmuir modeli örneğinde sabitleri bulalım:

C_e, C_e/q_e'ye karşı grafiğe geçirilir. Oluşan doğrunun eğimi $1/q_m$'yi, kayma değeri $1/(q_mK_L)$ değerini verir.Bu verilerden q_m ve K_L değerleri hesaplanır. Bir örnek üzerinden sabitleri bulalım:

Görüldüğü gibi grafik bir doğru vermektedir. Grafiğe ait denklem y = mx+n şeklinde sembolize edilir. Eşitlik.2 denkleme uyarlanırsa; y, Ce/qe'ye x, Ce'ye, m, $1/q_m$'ye ve n, $1/(q_mK_L)$'ye karşılık gelir.

$m = \frac{1}{q_m}$ olduğundan $q_m = \frac{1}{m}$ olur. K_L değeri ise şöyle bulunabilir:

$m = \frac{1}{q_m}$ ve $n = \frac{1}{K_L q_m}$ olduğundan, eğim, kaymaya bölündüğünde;

$$\frac{m}{n} = \frac{\frac{1}{q_m}}{\frac{1}{K_L q_m}} \tag{4}$$

Eşitlik..de payda ters çevrilip çarpılırsa;

$$\frac{m}{n} = \frac{1}{q_m} K_L q_m \tag{5}$$

Eşitlik üzerinde sadeleştirme yapılırsa;

$$\frac{m}{n} = K_L \tag{6}$$

Özetle; q_m sabiti 1/m oranından, K_L değeri ise m/n oranından bulunabilir.

Freundlich izoterm modeli;

Deneysel (empirik) bir model olan Freundlich modeline ait denklem şöyle ifade edilebilir[23]:

$$q_e = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Eşitliğin her iki tarafının logaritması alınırsa, doğrusal hali elde edilir;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

şeklinde verilir.Burada;

C_e; dengedeki derişim (mgL^{-1})

q_e; dengede adsorplanan miktar (mgg^{-1})

K_F; Freundlich sabiti (mgg^{-1})

n ; adsorpsiyon şiddeti

değerlerini ifade etmektedir.

Log C_e'nin log q_e'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi 1/n değerini verir, kayma değeri de log K_F değerini verir. Bu verilerden n ve K_F değerleri hesaplanır. Here, K_F and n are the Freundlich constants. The parameter KF indicates the Freundlich adsorption capacity, while the parameter n characterizes the heterogeneity of the system. The parameter n is usually greater than unity. A larger n value means that the system is more heterogeneous, which usually results in non-linearity of the adsorption isotherm.

Eğimin çarpmaya göre tersi, bize n değerini verirken, kayma değerinin antilogratması bize KF değerini verir.

1.3.Temkin İzoterm Modeli

1941 yılında Temkin ve Pyzhev adsorban ile adsorbat ve adsorpsiyon ısısı arasındaki etkileşimi incelemişler ve yeni bir izoterm modeli bulmuşlardır.Bu modele göre; yüzeyde bulunan tüm moleküllerin enerjilerinin doğrusal (lineer) olarak azalması adsorban yüzeyinin homojen olmamasından yani heterojen yapıda olmasından ileri gelmektedir

Model, eşitlik.9'daki gibi ifade edilir;

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln (K_T C_e) \quad (9)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (10)$$

Bu eşitliğin yeniden düzenlenmiş şekli ise;

$$q_{e=} BlnK_T + BlnC_e \quad (11)$$

Burada;

q_e; Dengede adsorplanan miktar (mgg^{-1})

b; $Jmol^{-1}$ cinsinden adsorpsiyon ısısı ile ilgili temkin sabitini,

K_T; maximum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitini (Lg^{-1}),

T; mutlak sıcaklığı (K) ve

C_e; çözeltinin denge anındaki konsantrasyonunu,

R; evrensel gaz sabitini (8,314 $Jmol^{-1}$) ifade eder.

1.4. Dubinin-Radushkevich modeli (D-R modeli)

Bu model, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu konusunda bilgi verir. Yaygın olarak kullanılan kullanılan bir izoterm modelidir.

Doğrusal D-R adsorpsiyon izoterm denklemi;

$$lnq_e = lnq_m - K_{D-R}\varepsilon^2 \quad (12)$$

lnq_e ' ye karşı ε^2 grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan doğrunun eğimi β'yı, kayma değeri de q_m değerini verir.

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E ($Jmol^{-1}$) ise, Eş. 1.7'de verilen formülden hesaplanır:

$$E = -\frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad (13)$$

Burada; E değeri adsorpsiyon mekanizması konusunda bilgi verir. E değeri 8 kJ mol^{-1} ile 16 $kJmol^{-1}$ arasında ise adsorpsiyon kimyasal, E değeri 8 $kJmol^{-1}$den küçük ise, adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur denir

$$lnq_e = lnq_m - K_{D-R}\varepsilon^2$$

Burada;

$$\varepsilon = RTln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

Burada;

qe (mol/g) birim kütle başına adsorplanan metal miktarı,

qm (mol/g) tek tabaka kapasitesi,

K_{D-R} ,ortalama sorpsiyon enerjisi ile ilgili aktiflik katsayısı ve

ε, Polanyi potansiyeli,

Ce (mol/L) sulu çözeltideki denge metal derişimi,

ve denklem 2.7 -2.9 denklemleriyle hesaplanabilir. D-R modeli sabitleri olan qm ve KD-R ln qe nin ε2' ye karşı grafiğe geçirilince elde edilen doğrunun eğiminden KD-R, kaymasından ise ln qm elde edilir.

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E, eşitlik…den hesaplanır:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}}$$

E değeri adsorpsiyon mekanizması konusunda bilgi verir. E teriminin değeri 8 kJ mol^{-1} ile 16 $kJmol^{-1}$ arasında ise adsorpsiyonun kimyasal olduğu, E değeri 8 $kJmol^{-1}$den küçük ise, adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir (Donat 2005).

Sonuç

Adsorpsiyon temelde bir ayırma işlemidir. Bu çalışmada adsorpsiyon fenomenin doğası, adsorpsiyon çeşitleri, adsorpsiyonu etkileyen faktörler, izoterm kavramı, adsorpsiyon modelleri regresyon analizi ele alındı. Adsorpsiyon hesaplamalarının nasıl yapıldığı, grafiklerin nasıl çizildiği,sabitlerin nasıl bulunduğu belirtildi.

Adsorpsiyonla uğraşan pek çok araştırmacı deneyi gerçekleştirdikten sonra, hangi modelleri uygulayacağını, hesaplamaları nasıl yapacağını bilememektedir. Bu çalışmanın yeni başlayan araştırmacıların yanısıra, deneyimli araştırmacıların da teorik arka planlarını güçlü tutmaları bakımından kılavuz görevi göreceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Dabrowski, A., 2001. *Adsorption- from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science. 93, 135-224.
2. Ocak, S., Kul, A. R., Demir, C., Onursal, N., Selçuk, A., Erge, H., & Benek, V. (2014). Van İlindeki İçme Sularında Kirlilik Boyutunun İncelenmesi. Uluslararası Çevre ve Ahlak Sempozyumu (ISEM). Adıyaman: Adıyaman Üniversitesi.
3. Carman, R., 1989. *Adsorption capacity of phosphorus in Baltic Sea sediments*. Estuarine, Coastal and Shelf Science . 29(5), 447-456
4. Alacabey, İ., Kul, A.R., Ece M. Ş., Alkan, H., 2002. Van Gölü Doğal Sediment ve Modifiye Sediment Üzerine Krom (III) Adsorpsiyonu (İzoterm ve Termodinamik Analiz Çalışması).Dicle Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 11:3 pp. 1225-1232
5. Aktı, Filiz., 2018. *Düşük Sıcaklık CO_2 Adsorpsiyonu İçin Panı/Sba-15 Sorbentlerin Sentezi Ve Yapısal Özelliklere Sentez Parametrelerinin Etkisi*. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Cilt 23, Sayı 3, 2018 ARAŞTIRMA DOI: 10.17482/uumfd.454638.
6. Kul, A. R., Benek, V., Alacabey, İ., & Onursal, N. (2017). EP-12 Kinetics Studies of Zinc Adsorption on Van Pumice. *International Congress of Healty and Environment* (s. Kinetics Studies of Zınc Adsorption on Van Pumice). Adana: Çukurova Üniversitesi.
7. Onursal, N. (2022). Removal of Ni (II) Ions from Aqueous Solutions with Siirt Koçpınar Mixed Type Clay (SKMTC) Investigation of Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Parameters. *Desalination and Water Treatment*, doi: 10.5004/dwt.2022.28910.
8. Onursal N., Dal M., Kul A., Yavuz Ö., (2019). Cu (II) İyonlarının Doğal Karışık Tipteki Kil İle Sulu ortamdan Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi, Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences,7, 9, 58-103.
9. Onursal N., Kul A., Baran M., (2019). Cu (II) İyonlarının Aktive Edilmiş Karışık Tipteki Kil İle Sudan Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi, Eurasia Journal Of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, 7, 63-85
10. Onursal, N., Kul, A. R., & Yavuz, Ö. (2019). Pb (II) İyonlarının Aktive Edilmiş Karışık Tipteki Kil İle Sudan Uzaklaştırılması İzoterm Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi. *Euroasia of Mathematics Engineering Natural & Medical Sciences 6 (7)*, (s. 9-22). Diyarbakır.
11. Onursal, N., & Dal, M. C. (2021). Altı Tip Yalancı-İkinci Dereceli Kinetik Denkleminin Malahit Yeşilinin Siirt Kili ile Adsorpsiyonunda

Karşılaştırmalı Doğrusal Yöntemler. *International Siirt Scientific research Congress* (s. 399-409). Siirt: Siirt Üniversitesi.

12. Onursal, N. (2019). Malahit yeşilinin sulu çözeltilerden karışık tip kil ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması. *3. Anadolu Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi* (s. 644-657). Diyarbakır: UBAK Publications .
13. Kul, A. R., Benek, V., Elik, H., & Onursal, N. (2017, October 23-25). EP-13 Thermodynamic and Ishoterm Studies of Zinc Adsorption on Van Pumice. *International Congress of Healty and Environment*. Adana: Çukurova Üniversitesi.
14. Kul, A. R., Selçuk, A., Ocak, S., Alacabey, İ., & Onursal, N. (2014). Sulu Ortamdaki Tekstil Boyarmadde Kirliliklerinin Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması. *Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi (UKAY)* (s. 63). VAn: Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
15. Kul, A. R., Benek, V., Selçuk, A., & Onursal, N. (2016, Ağustos 15-21). Usıng Natural Stone Pumıce In Van Regıon On Adsorptıon Of Some Textile Dyes. *28.Ulusal Kimya kongresi*. Mersin: Mersin Üniversitesi Yayınları.
16. Benedini, L.; Placente, D.; Ruso, J.; Messina, P. Adsorption/desorption study of antibiotic and anti-inflammatory drugs onto bioactive hydroxyapatite nano-rods. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *99*, 180–190.
17. Kul, A. R., Benek, V., Elik, H., & Onursal, N. (2017, October 23-25). EP-13 Thermodynamic and Ishoterm Studies of Zinc Adsorption on Van Pumice. *International Congress of Healty and Environment*. Adana: Çukurova Üniversitesi.
18. Dal, M. C., Onursal, N., Arıca, E., & Yavuz, Ö. (2021). Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Skoryası ile Cu (II) Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi . *DÜMF (Mühendislik dergisi)*, 337-346.
19. Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. (2021). Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarınınUzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar. *AKÜ FEMÜBİD 22* , 45-56.
20. Hünür S.(2019) Metilen mavisinin sulu çözeltiden klorit içeren killerle uzaklaştırılması. Dicle Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü,2019.
21. Onursal, N. (2007). Gazların difüzyonu ve küresel ısınmaya etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Yüksek lisans tezi*. Van: Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
22. Langmuir, I., 1916. The Constitution anf fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, 38 (11), 2221-2295
23. Freundlich, H., (1909). Kapillarchemie; eine darstellung der chemie der kolloide und verwandter gbiete. Leipzig, Akademische verlagsgesellschaft m. b. h.

Scabiosa L. (Caprifoliaceae) Cinsine Ait Bazı Türlerin Anatomik Özellikleri

Sibel ULCAY[1] Tolga USLU[2]

[1]Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, ORCID: 0000-0002-2878-1721

[2.] Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü

Giriş

Caprifoliaceae 6 alt familya, 14 cins, 150 tür içeren bir familyadır (Watson ve Dallwitz 1992). Caprifoliaceae familyasına ait olan *Scabiosa* L. Akdeniz Havzası, Asya ve Güney Afrika'da yayılış gösteren büyük, taksonomik açıdan karmaşık önemli cinstir (Carlson vd. 2012, Mostafa vd. 2016). Cinse ait ülkemizde ise 36 tür doğal olarak yayılış göstermektedir (Göktürk 2012).

Türler genellikle uyuz böceğinin sebep olduğu bulaşıcı cilt enfeksiyonlarının tedavisinde kullanıldığı için uyuz otu olarak adlandırılmaktadır (Bobrov 1957). Ayrıca cinsine ait taksonlar kanser, böbrek taşları ve sindirim sistemi sorunları gibi rahatsızlıkların giderilmesi için geleneksel halk hekimliğinde kullanılmaktadır (Perdetzoglou vd. 2000). Bununla birlikte taksonların köklerinden kısırlık ve mide ekşimesi gibi durumların iyileştirilmesi amacıyla da faydalanılmaktadır.

Familyanın en önemli üyelerinden biri olan *Scabiosa* cinsinin sistematik açıdan karışıklıklar içerdiği belirtilmektedir (Verlaque 1983, Christopoulou vd. 2008). Bitki taksonomisinde bazı problemlerin çözülmesinde anatomik karakterler önemli rol oynar (Metcalfe ve Chalk 1950). Bu çalışma ile ülkemizde doğal olarak yayılış gösteren *Scabiosa* cinsine ait üç taksonun anatomik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Taksonların anatomik özellikleri ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Araştırma sonuçları, sistematik bakımdan sorunlu bir cins olan *Scabiosa* (Mayer 1995) ile ilgili daha sonra yapılacak olan çalışmalara katkı sağlayacaktır.

Materyal ve Metot

Bu çalışmada *Scabiosa* cinsine ait *Scabiosa argentea* L. ve *Scabiosa columbaria* L. türleri incelenmiştir. Araştırmada kullanılan türlere ait örnekler, bitkilerin çiçekli oldukları dönem olan 2020 yılının Nisan ve Eylül ayları arasında Niksar Çamiçi Yaylasından (Tokat) toplanmıştır. Bitki örneklerinin teşhisleri Flora of Turkey'e göre (Davis 1972) yapılmıştır. Toplanan materyallerin bir kısmı herbaryum örneği haline, bir kısmı da %70'lik alkol içerisinde stok örnek haline getirilmiştir. Anatomik özelliklerinin belirlenmesi için kesitler el ile alınmıştır. Kesitlerde inceleme ortamı olarak gliserin kullanılmıştır. Preparatların kenarları parafinle kapatılarak yarı-kalıcı preparatlar hazırlanmış (Vardar 1987), Nikon Eclipse Ni-U mikroskop ve AmScope görüntüleme sistemi ile incelenerek fotoğraflar çekilmiştir. Ayrıca hazırlanan kesitlerde görülen çeşitli doku tiplerinde yer alan hücreler ölçülmüştür. Ortalama 25 ölçüm yapılmıştır (Tablo 1).

Bulgular ve Tartışma

Scabiosa argenta

Kök

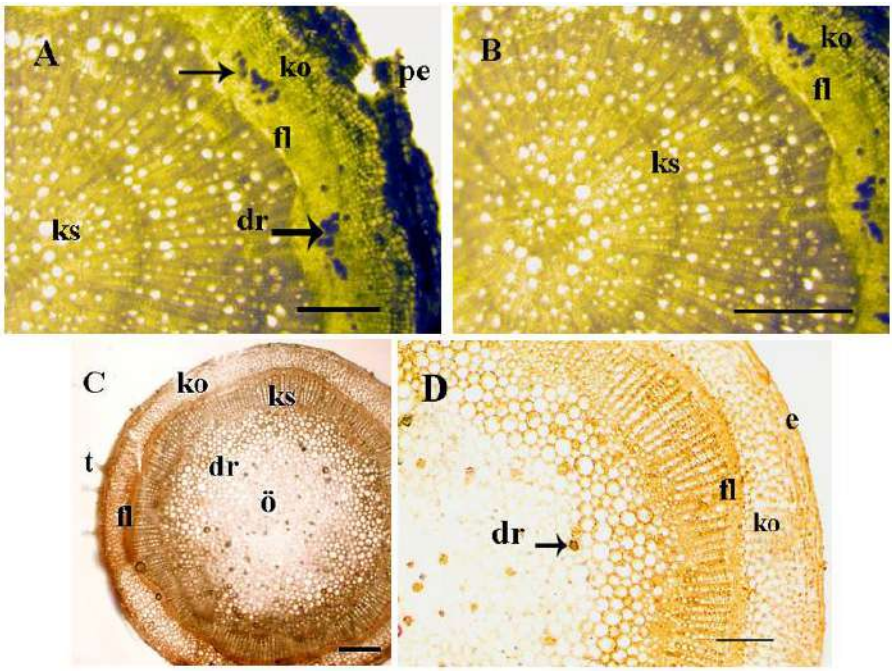
Türün kökü sekonder yapıdadır. Kök enine kesitine göre en dış kısımda kalın bir peridermis tabakası mevcuttur. Korteks 4-5 tabakalı parankima hücrelerinden oluşmakta olup druz kristalleri bulunmaktadır. Korteksin hemen altında floem elemanları 7-8 sıralıdır. Merkezi silindir ksilem elemanları ile doludur (Şekil 1 A, B).

Gövde

Gövdeden alınan enine kesite göre genel şekil tam daireseldir. Gövdenin en dış kısmı dairesel ve dikdörtgensel şekilli epidermis hücreleri ile çevrili olup üzeri bol örtü tüyleri kaplıdır. Korteks oldukça daralmıştır ve dairesel parankimatik hücrelerden oluşur. Vasküler demetlerde floem 6-7 sıralıdır ve demetler devamlı bir halka şeklindedir. Öz bölgesi geniş bir alanı kaplamaktadır. Dairesel parankimatik hücreler bol miktarda druz kristalleri taşımaktadır Şekil 1 C, D).

Tablo 1. *Scabiosa argentea* anatomik ölçümleri.

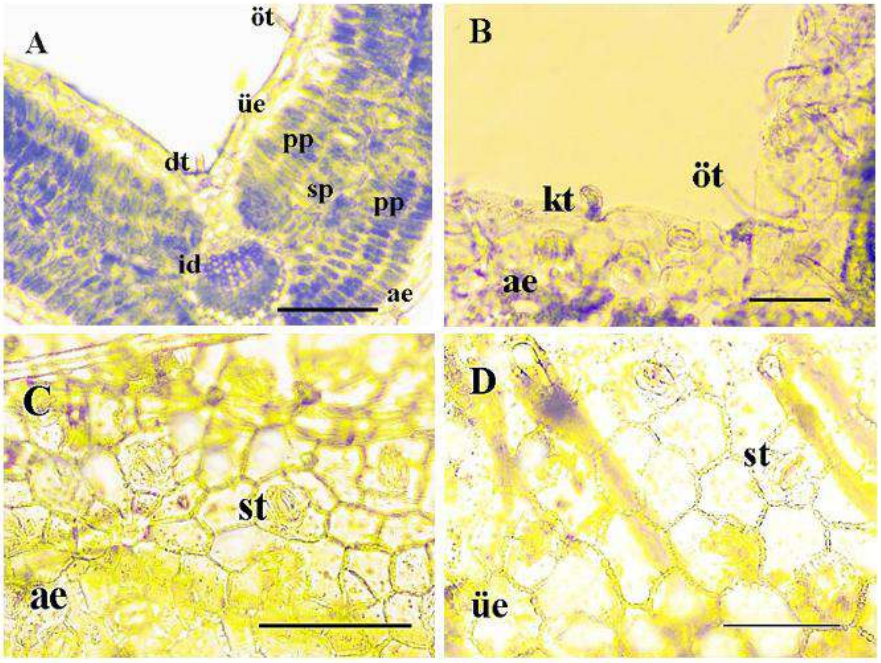
	Karakterler	*S. argentea*		*S. columbaria*	
		En/çap (µm) Ort. ± SH	Boy (µm) Ort. ± SH	En/çap (µm) Ort. ± SH	Boy (µm) Ort. ± SH
Kök	Peridermis	25.50±4.90	35.42±6.29	25.46±5.15	60.40±16.20
	Korteks hücreleri	14.76±4.93		30.05±12.44	
	Korteks genel	340.02±25.84		761.80±71.79	
	Ksilem	24.10±5.00		28.06±4.87	
Gövde	Epidermis	23.56±4.60	31.81±5.31	21.63±2.67	33.50±7.68
	Korteks genel	343.51±30.09		318.38±29.42	
	Korteks parankima	17.80±6.59		39.75±14.24	
	Ksilem	20.82±8.74		35.80±6.71	
	Merkezi silindir genel	2448.85±156.06		2412.39±100.0	
	Öz parankima hücrleri	59.18±5.63		66.78±23.77	
Yaprak	Üst yüzey stoma	36.95±3.53	52.79±5.42	40.71±5.00	63.11±6.57
	Alt yüzey stoma	39.27±3.21	52.57±4.70	36.33±6.52	55.32±5.49
	Palizat parankiması	30.68±7.25	68.94±4.96	51.27±9.59	45.41±4.23
	Sünger parankiması	30.96±6.66		43.82±6.92	
	Üst epidermis	36.06±11.30	31.65±13.40	23.99±5.32	30.73±7.65
	Alt epidermis	40.92±8.37	43.83±9.18	28.22±7.74	39.45±9.89



Şekil 1. *S. argenta* A-B Kök enine kesiti, C-D Gövde enine kesiti, e; epidermis, dr; druz kristali, fl; floem, ko; korteks, ks; ksilem, ö; öz, pe; peridermis.

Yaprak

Yaprağın her iki yüzeyinde tek sıralı epidermis tabakası bulunmaktadır. Epidermis hücreleri dairesel şekillidir. Epidermis hücreleri üzeri çok sayıda uzun örtü tüyleri ile kaplıdır. Üst yüzeyde digitat şeklinde alt yüzeyde kapitat salgı tüyleri var (Şekil 2 A, B). Taksonunun yaprağının orta damar bölgesi belirgindir. Bir adet iletim demeti orta damar bölgesinde yer almaktadır. Mezofil ekvifasiyal olup 2-3 sıralı palizat parankiması ve 1-2 sıralı sünger parankimasından oluşmaktadır. Yapraklar amfistomatik tiptedir. Yaprakların alt ve üst yüzeylerinde anomositik tip stomalar bulunmaktadır (Şekil 2 C, D).



Şekil 2. *S. argenta* A-Yaprak enine kesiti, B-C Yaprak alt yüzey yüzeysel kesiti, D Yaprak üst yüzey yüzeysel kesiti. ae; alt epidermis, dt; digitat salgı tüyü, id; iletim demeti, kt; kapitat salgı tüyü, pp; palizat parankiması; sp; sünger parankiması, st; stoma, üe; üst epidermis.

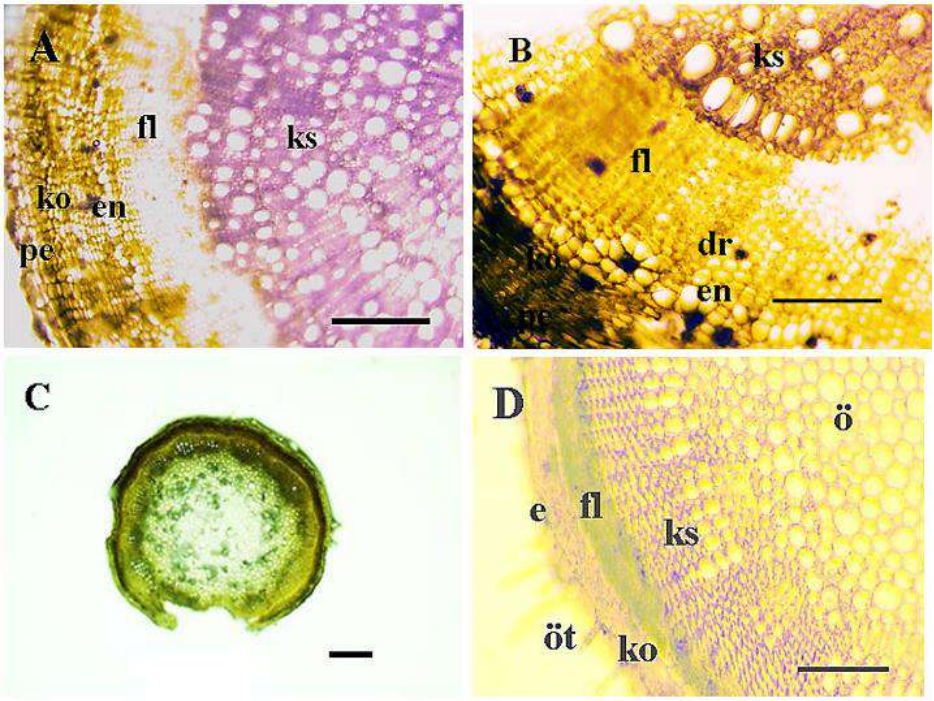
Scabiosa columbaria

Kök

Türün kökü sekonder yapıdadır. Kök enine kesitine göre en dış kısımda kalın bir peridermis tabakası mevcuttur. Fellem ve fellojen tabakları belirgindir. Korteks daralmış olup 8-9 sıralı tabakalı parankima hücrelerinden oluşmaktadır. Vasküler elemanların dış tarafında endodermis tabakası bulummakatadır. Floem elemanları 14 -15 sıralıdır. Merkezi silindir ksilem elemanları ile doludur (Şekil 3 A, B).

Gövde

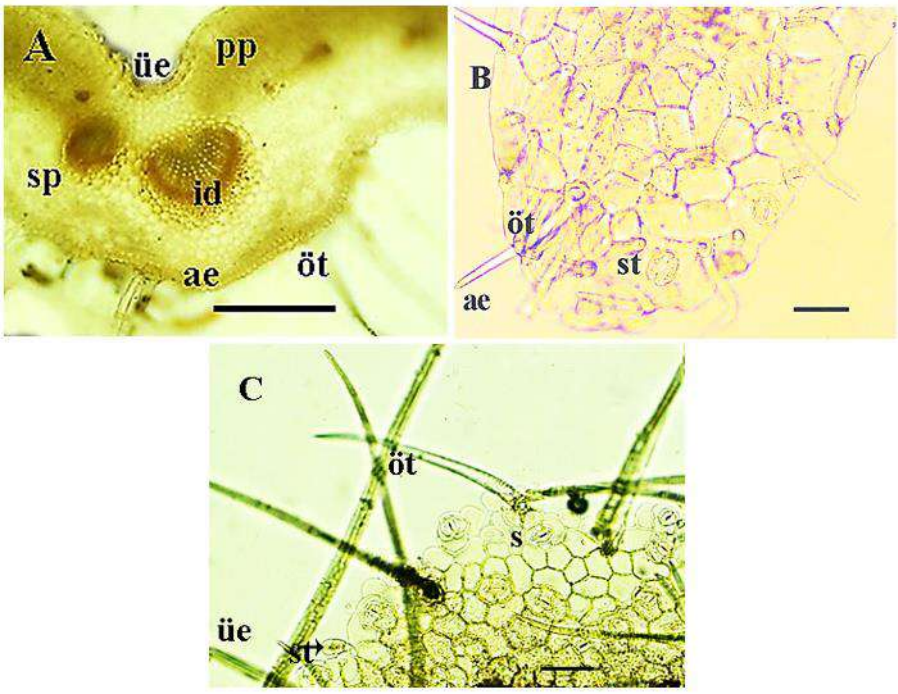
Gövdeden alınan enine kesite göre gövde dalgalı şekli olup düzgün bir daire şeklinde değildir. En dış kısımda dikdörtgen şekilli epidermis hücreleri ile çevrili olup üzerinde seyrek örtü tüyleri bulundurur. Korteks oldukça daralmıştır ve dairesel parankimatik hücrelerden oluşur. Öz bölgesi geniş alanı kaplamaktadır. Vasküler demetler devamlı bir halka şeklindedir (Şekil 3 C, D).



Şekil 3. *S. columbaria* A-B Kök enine kesiti, C-D Gövde enine kesiti, e; epidermis, en; endodermis, dr; druz kristali, fl; floem, ko; korteks, ks; ksilem, ö; öz, öt; örtü tüyü, pe; peridermis.

Yaprak

Yaprağın her iki yüzeyinde tek sıralı epidermis tabakası bulunmaktadır. Epidermis hücreleri dairesel şekillidir. Epidermis hücreleri üzeri çok sayıda uzun örtü tüyleri ile kaplıdır Taksonunun yaprağının orta damar bölgesi belirgindir. İki adet iletim demeti orta damar bölgesinde yer almaktadır (Şekil 4 A) . Mezofil bifasiyal olup 2-3 sıralı palizat parankiması ve 3-4 sıralı sünger parankimasından oluşmaktadır. Yapraklar amfistomatik tiptedir. Yaprakların alt ve üst yüzeylerinde anomositik tip stomalar bulunmaktadır (Şekil 4 B, C) .



Şekil 4. *S. columbaria* A-Yaprak enine kesiti, B Yaprak alt yüzey yüzeysel kesiti, C Yaprak üst yüzey yüzeysel kesiti. ae; alt epidermis, id; iletim demeti, tüyü, pp; palizat parankiması; sp; sünger parankiması, st; stoma, üe; üst epidermis.

Bu çalışmada *Scabiosa* cinsine iki türün anatomik özellikler belirlenmiştir. Söz konusu türlerin kökleri sekonder yapıdadır. Her iki türün korteksinde bol miktarda druz kristalleri gözlenmiştir. *S. columbaria* 'da diğer türün aksine endodermis tabakası ayırtedilmektedir. Akyol vd. (2016) *Scabiosa hispidula* Boiss. türünde endodermis tabakasının varlığından bahsetmektedirler. Yine Erarslan ve Yeşil (2018) *Scabiosa atropurpurea* L. ait kökünde endodermisin bulunmadığını belirtilmiştirler.

Türlerin gövde enine kesitleri şekil olarak farklıdır. *S. argenta* gövdesi tam daire şeklindeyken *S. columbaria* gövdesi dalgalı şekillidir. Türlerin epidermisinde örtü tüyleri bulunmaktadır. Her iki türün korteks bölgesi daralmıştır. Vasküler demetler devamlı halka şeklindedir. *Scabiosa comosa* Fisch. gövdesi üzerinde basit ve tek hücreli örtü tüyleri rapor edilmiştir (Endonova and Antsupova 2010).

Türlerin yaprak enine kesitlerinde orta damar bölgesi belirgindir. *S. argenta* türünün yaprak orta damar bölgesinde bir, *S. columbaria* orta damar bölgesinde iki iletim demetleri belirlenmiştir. *S. argenta* üst yüzeyinde digitat ve kapitat salgı

tüyleri alt yüzeyde ise bol miktarda örtü tüyü mevcuttur. *S. argenta* yaprağının her iki yüzeyinde sadece örtü tüylerine rastlanmıştır. Watson ve Dallwitz (1992) Caprifoliaceae familyasında yaprağın her iki yüzeyinde tüylerin varlığından bahsetmektedir. *S. argenta* mezofili ekvifasiyal yapıdayken *S. columbaria* yaprak mezofili bifasiyaldir. Akyol vd. (2016) tarafından *S. hispidula* mezofilinin unifasiyal olduğu rapor edilmiştir. Çalışmaya konu olan her iki yaprak da amfistomatik tiptedir. *S. atropurpurea* amfistomatiktir (Erarslan ve Yeter Yeşil 2018). Türlerin yaprağı stomaları anomositiktir. Watson ve Dallwitz (1992) Caprifoliaceae familyasının genel stoma tipinin anomositik olduğundan bahsetmişlerdir.

Sonuç olarak türlerin kök yapıları oldukça benzerdir. Druz kristalleri her iki türün kökünde mevcuttur. Gövdede ise druz kristalleri varlığı farklılık göstermektedir. Yine gövde şekli, yaprak mezofil yapısı ve orta damar bölgesindeki iletim demetlerinin sayısı ve yaprakta salgı tüyleri varlığı türlerde farklılık göstermektedir.

Kaynaklar

1. Akyol, Y., Kocabaş, O., Kayacan, E., Minareci, E., & Özdemir, C. (2016). *Scabiosa hispidula* Boiss. (Caprifoliaceae) türüne ait anatomik bir çalışma. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(1), 10-15.
2. Bobrov, E. G. (1957). *Scabiosa* L. Şu eserde: Shishkin, B.K. (ed). Flora of the U.S.S.R. 24: 42-66. Isdatel'stvo Akademii Nauk SSSR. Moskva-Leningrad.
3. Carlson, S. E., Linder, H. P., & Donoghue, M. J. (2012). The historical biogeography of Scabiosa (Dipsacaceae): implications for Old World plant disjunctions. *Journal of Biogeography*, *39*(6), 1086-1100.
4. Christopoulou, C., Graikou, K., & Chinou, I. (2008). Chemosystematic value of chemical constituents from Scabiosa hymettia (Dipsacaceae). Chemistry & biodiversity, 5(2), 318-323.
5. Davis, P. H. (1972). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh, England, University Press. Cilt 4, sayfa 602-604.
6. Endonova, G. B., & Antsupova, T. P. (2010). Anatomical structure of Scabiosa comosa organs. Scientific notes of the Transbaikal State University. Series: *Biological Sciences*, *(1)*, 124-127.
7. Erarslan, Z. B., & Yeşil, Y. (2018). The anatomical properties of Scabiosa atropurpurea L.(Caprifoliaceae). *İstanbul Journal of Pharmacy*, *48*(1), 1-5.
8. Göktürk, R. S. (2012). *Scabiosa* L. *Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını. İstanbul*.
9. Mayer, V. (1995). The epicalyx in fruits of Scabiosa and Tremastelma (Dipsacaceae): anatomy and ecological significance. *Bot. Jahrb. Syst*, *117*(3), 333-357.
10. Metcalfe, C. R., & Chalk, L. (1950). Anatomy of the Dicotyledons. Oxford Vol.1, Oxford University Press, 810-816.
11. Mostafa, E. N., & Siahkola, N. (2016). Palynological study of some Iranian species of Scabiosa L.(Caprifoliaceae). *Bangladesh Journal of Plant Taxonomy*, *23*(2), 215-222.
12. Perdetzoglou, D. K., Efthymiopoulos, C., & Harvala, C. (2000). A chemometric comparison of three taxa of Scabiosa L. *Plant Biosystems*, *134*(1), 67-70.
13. Vardar, Y. (1987). Botanikte Preparasyon Teknikleri. *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Baskı İşleri, İzmir, No 1*.
14. Verlaque, R. (1983). Etude biosystématique et phylogénétique des Dipsacacea (Doctoral dissertation).

15. Watson, L., & Dallwitz, M. J. (1992) onwards. *The families of flowering plants: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval*. Version: 1st June 2007. delta-intkey.com'.

Asteraceae Familyasındaki Bazı Türlerden Doğal Boyar Madde Elde Edilmesi Ve Tekstilde Kullanım Olanaklarının Araştırılması

Üzeyfe HELETE[1], Halil ÖZDEMİR[2] Fuat BOZOK[3]

[1]Biyoloji Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Osmaniye Korkut Ata Universitesi, 80000, Osmaniye, Türkiye,
Orcid: 0000-0002-2745-4489
[2]Tekstil Giyim, ayakkabı ve Deri Bölümü, Osmaniye Meslek Yüksekokulu, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, 80000,
Osmaniye, Türkiye
Orcid: 0000-0001-8575-7317
[3]Biyoloji Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Osmaniye Korkut Ata Universitesi, 80000, Osmaniye, Türkiye
Biyoloji Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Osmaniye Korkut Ata Universitesi, 80000, Osmaniye, Türkiye,
Orcid: 0000-0002-9370-7712

GİRİŞ

Üç farklı fitocoğrafya bölgesinin (İran-Turan, Akdeniz ve Avrupa-Sibirya) kesiştiği ve değişik topoğrafya ve farklı iklim koşullarına sahip olan ülkemiz çok zengin bir floraya sahiptir. Yaklaşık 12.000 taksona sahip Türkiye florasında endemik takson sayısı 3.000 civarındadır (Davis 1965). Bu taksonlardan ise yaklaşık 650 kadarı yöresel halk tarafından tıbbi amaçlı olarak kullanılmaktadır (Baytop, 1984). Çok eski zamanlardan beri tedavi maksadıyla bitkiler tıbbi olarak sıklıkla kullanılmakta ve bu bitkiler besin olarak tüketilmelerinin yanı sıra aroma ve tat verici olarak da tercih edilmektedir.

Doğal boyar maddelerin çoğu bitkilerden, hayvanlardan, mantarlardan ve likenlerden elde edilmektedir. Farklı doğal kaynaklardan elde edilen pigmentler ve boyar maddeler eski zamanlardan beri insanların ilgisini çekmekte ve boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, antrakinonlar ve bunların hidroksi türevleri kırmızı boyalar ve pigmentler tarih öncesi çağlardan beri ve antik Mısır'da boyalar olarak antrakinon kırmızısı ve morlarının kullanımına ilişkin yazılı açıklamalar bulunmaktadır (Betchold ve Mussak, 2009).

Pek çok bitkide bulunan sarı boyar maddeler hemen hemen dünyanın her yerinde bol miktardadır. Orta Çağ'dan 19. yy'a kadar Avrupa'da tekstil endüstrisine tedarik sağlamak için *Reseda lutea, Serratula tinctoria, Daphne gnidium* gibi sarı boyar madde içeren bazı bitkiler geniş ölçekte kültüre alınmıştır. Avrupa'da boya bitkileri yetiştiriciliği gelenek haline gelmiştir. Eski zamanlarda, iklime bağlı olarak, çeşitli bitki türleri doğal boyaların kaynağı olarak hizmet görmüştür. Bununla birlikte 19. yy'nın sonunda sentetik boyaların icadıyla doğal boyaların ekonomik önemi kaybolmuştur. Günümüzde boyamada kullanılabilen yaklaşık 1100 bitki türü bulunmaktadır (Hofmann, 1989). Modern sürdürülebilir yetiştirme tekniklerine uygun türleri taramak ve seçmek önemlidir. Almanya'da boya kalitesi verimi ve modern yetiştirme sistemlerine uygunlukları hakkında 108 boya bitkisi türü değerlendirilmiştir. *Rubia tinctorum* (Kökboya), *Reseda luteola* (Eşekçitlimi), *Solidago canadensis* (Altınbaşak), Anthemis tinctoria (Boyacı papatyası) ve *Polygonum tinctorium* (Çin çivit) bitkilerinin gelecekte önemli rol oynayacağı düşünülmektedir (Biertümpel vd., 2001).

Amanos Dağları, Dünya'nın önemli biyolojik çeşitlilik merkezlerinden birisidir. Amanos Dağları, bünyesinde barındırdığı bitki çeşitliliğinin yanı sıra endemik taksonlar açısından da dünya çapında büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca Amanos Dağları, kayın (*Fagus orientalis*) meşcere tipinin dünya üzerinde topluluk olarak görüldüğü en güney lokalitedir. Karadeniz bölgesini Akdeniz bölgesine bağlayan Anadolu diagonalının son noktasını oluşturan ve Kahramanmaraş ilinden Hatay iline kadar uzanan Amanos Dağları, coğrafi ve biyolojik bir köprüdür (Akman 1969). Amanos Dağları'na düşen yağmur miktarı

neredeyse Karadeniz Bölgesine düşen yağmur miktarına ulaşmaktadır. Önceki yapılan çalışmalarda Amanos Dağları'nın yakın çevresinde yıllık ortalama yağışın 562 mm ile 2300 mm arasında değiştiği belirlenmiştir. Buna göre, son birkaç yılda Amanos Dağları'nın Sarısu mevkii (2300 mm) en fazla yağışı aldığı belirlenirken bunu sırasıyla, Karamezla (1800 mm), Harmankaya ve Çökek (1300 mm), Dörtyol (1022 mm), Samandağ (902 mm), Erzin (892 mm), Osmaniye (827 mm) ve İskenderun (739 mm) bölgeleri izlemektedir. Amanos Dağları yüksek bölgelerinin bitki örtüsü Doğu Karadeniz Bölgesine, orta yükseklikler ise Balkanların Karadeniz kıyıları ile benzerlik göstermektedir (Aytaç ve Semenderoğlu, 2011). Kafkas ve Balkan bölgelerinde görülen doğu kayını Amanos Dağları'nın tipik bitki örtüsünden bir tanesidir. Ayrıca, Anadolu çaprazının (diyagonalı) Akdeniz ayağı olması sebebiyle Amanos Dağları'nın vejetasyon yapısı Doğu Karadeniz bölgesinin bitki örtüsü ile benzerlik göstermesi şaşırtıcı değildir.

Asteraceae familyası ülkemizde en çok türe sahip familyalardan bir tanesidir. Bu familyada yer alan ve Osmaniye ili sınırları içerisinde yayılış gösteren *Taraxacum hellenicum* ve *Crepis micrantha* bitkilerinin çiçek kısımlarından doğal boyar madde elde edilmiş ve elde edilen bu boyaların tekstilde kullanım olanakları araştırılmıştır. Sentetik boyar maddelerin sağlık açısından zararlı olması ve çevre kirliliğine yol açması doğal boyar maddelerin önemini bir kat daha artırmaktadır. Bununla birlikte, bu araştırmanın önemli amaçlarından biri de elde edilecek doğal boyar maddelerin yün kumaş üzerine uygulanmasıyla çevre dostu ürünlerin ortaya çıkarılacak olmasıdır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırma kapsamında kullanılan *Crepis micrantha* ve *Taraxacum hellenicum* bitki örnekleri Amanos Dağları eteklerinden toplanmıştır. Araziden toplanan bitki örnekleri Biyoloji Bölümü Laboratuvarlarına getirilerek gölgede 15 gün boyunca kurutulmuş ve daha sonra bir öğütücü yardımıyla toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Bitki örnekleri "Flora of Turkey and the East Aegean Island" adlı eser kullanılarak teşhis edilmiştir (Davis, 1975). Bitki örneklerinin arazideki fotoğrafları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 3.1). Bitki örnekleri preslenerek herbaryum materyali olarak Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Biyoloji Bölümü'nde saklanmaktadır.

Boyamalarda mordanlama işlemi için alüminyum potasyum sülfat ($AlK(SO_4)2.12H_2O$), bakır sülfat ($CuSO_4.5H_2O$), demir sülfat ($FeSO_4.7H_2O$) metalik tuzları kullanılmıştır. Literatürde bilimsel çalışmalarda sıklıkla kullanılan ve bu çalışmada da tercih edilen metalik mordan maddeleri (metalik tuzlar)

uygulanan mordanlama işlemine göre (ön-birlikte-son mordanlama) metal iyonlarının kumaş yüzeyine ve liflere metal-boya kompleksleri oluşturmasına sebep olmakta bu sayede genellikle renk haslık değerleri düşük olan doğal boyar maddelerin haslık değerlerinin(yıkama, sürtünme vb.) yükselmesini ve doğal boyamalar sonucunda oluşacak renk tonlarının farklı olmasını sağlamaktadır.

Şekil 3.1 *Crepis micrantha* (solda) ve *Taraxacum hellenicum* (sağda) bitkilerinin genel görüntüsü

Kumaş

Çalışmada her bir boyama için 4 g ağırlığında olacak şekilde yaklaşık 80 g/m2 ağırlığındaki bezayağı dokusuna sahip %100 yün kumaş (James Heal) kullanılmıştır. Kullanılan bu kumaş TS 4458 ISO 105-F01 renk haslığı testlerinde kullanılabilen bir refakat kumaştır (Şekil 3.2).

Şekil 3.2 %100 yün kumaş (James Heal) genel görüntüsü

Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, Makinalar ve Düzenekler

Çalışmada kullanılan cihazlar aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Çizelge 3.1 Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, Makinalar ve Düzenekler

Cihaz	Kullanım Amacı	Marka
Laboratuvar Tipi Boyama Makinası	Boyama denemelerinde kullanılmıştır.	Thermal Marka
Spektrofotometre	Boyalı kumaş numunelerinin renk verimliliklerinin ve diğer spektral ölçümlerinin incelenmesinde kullanılmıştır.	Minolta 3600D
Yıkama Haslık Cihazı	Yıkama Haslık değerlerinin tespitinde kullanılmıştır.	James H.Heal Gyrowash
Krokmetre	Sürtünme Haslık değerlerinin tespitinde kullanılmıştır.	James H.Heal & Co Ltd.Crockmaster
Analitik Terazi	Kumaş ve boyar madde ağırlıkları tayini için hassas analitik terazi kullanılmıştır.	Pioneer
pH metre	Çözeltilerin pH değerini ölçmek için kullanılmıştır.	Wtw7110

Deneysel çalışmalarda beher, erlenmayer, cam balon, mezür, huni, vb. malzemeler kullanılmıştır.

Yöntem

Ekstrakt Elde Edilmesi

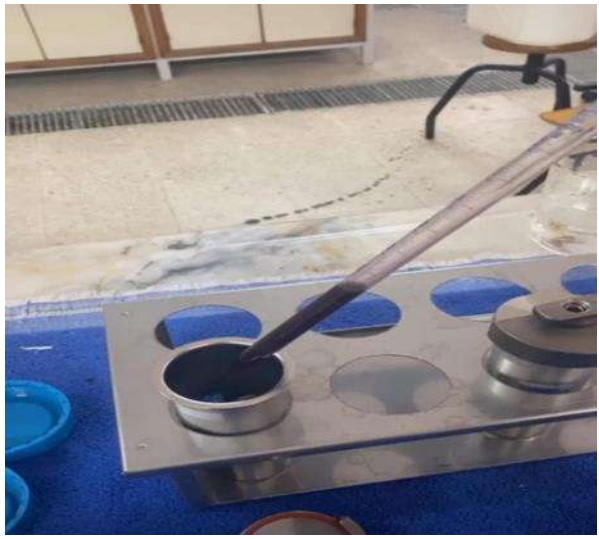
Toplanan örnekler oda sıcaklığında 15 gün boyunca gölgede kurutulmuş ve bir öğütücü yardımı ile öğütülmüştür. Öğütülen bitki örneklerinden 50 g alınmış ve 500 ml etanol ile balon joje içerisinde 50 oC'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.3). Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak Whatman No.1 kâğıdı ile filtre edilmiştir. Süzülen özütler 78 oC' de döner evaporatör kullanılarak uzaklaştırılmıştır. *Crepis micrantha* bitkisinden 2.1 g ve *Taraxacum hellenicum* bitkisinden ise 2.3 g doğal boyar madde elde edilmiştir. Elde edilen doğal boyar maddeler 20 ml lik solüsyonlarda deneylerde kullanılıncaya kadar +4 oC'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Şekil 3.3 Öğütme ve Özütleme İşlemleri genel görüntüsü

Boyama ve Renk Ölçümü

Deneysel çalışmalar Çukurova Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında yapılmıştır. Her biri 4 g olan kumaş numunelerinin boyama işlemi, 1:45 flotte oranında doğal boya ekstraktı ile toplam 180 ml çözelti içerisinde ön mordanlama (Şekil 3.4), birlikte mordanlama ve son mordanlama yöntemleri yapılarak laboratuvar tipi IR numune boyama makinası kullanılarak paslanmaz çelik tüplerin içerinde gerçekleşmiştir (Şekil 3.5 ve 3.6). Boyamalarda mordan maddesinin etkisini tespit edebilmek için 3 farklı mordan maddesi (demir sülfat, bakır sülfat ve alüminyum potasyum sülfat) kullanılmıştır. Yünün doğal boyanabilmesi için asidik bir ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışmadaki boyamalarda kullanılan bitki ekstraktlarının pH değerleri pH metre kullanılarak 4 civarında (asidik) tespit edildiğinden boyamalar için ayrıca bir kimyasal kullanmaya gerek duyulmamıştır (Şekil 3.7)

Şekil 3.4 Ekstrakte çözelti hazırlama genel görüntüsü



Şekil 3.5 Ekstraksiyonun karışımı ve tüplere aktarımı

Şekil 3.6 Boyamalarda kullanılan laboratuvar tipi IR boyama makinesi

Şekil 3.7 pH ölçümü genel görüntüsü

Çizelge 3.2 Boyama işlemleri deney planı

Bitki Türleri	Mordan tipi	Mordanlama Yöntemi
Crepis micrantha	Mordansız	……
	Alüminyum potasyum sülfat	Ön mordanlama Birlikte mordanlama Son mordanlama
	Bakır sülfat	Ön mordanlama Birlikte mordanlama Son mordanlama
	Demir Sülfat	Ön mordanlama Birlikte mordanlama Son mordanlama
Taraxacum hellenicum	Mordansız	……
	Alüminyum potasyum sülfat	Ön mordanlama Birlikte mordanlama Son mordanlama
	Bakır sülfat	Ön mordanlama Birlikte mordanlama Son mordanlama
	Demir sülfat	Ön mordanlama Birlikte mordanlama Son mordanlama

Boyama işlemlerinde her bir bitki türü için mordansız, ön mordanlama, birlikte mordanlama ve son mordanlama yöntemlerini kullanarak, 3 farklı mordan maddesi ile 10 boyama işlemi yapılmıştır (Çizelge 3.2). 2.1 g (*Crepis micrantha*)

ve 2.3 g (*Taraxacum hellenicum*) doğal boyar maddeleri ile 200 ml'lik çözeltiler oluşturulup, boyamalarda kullanılmak ve her bir tüpün içerisine koyulması için 15.23 ml (*Crepis micrantha*) ve 13.91 ml (*Taraxacum hellenicum*) boyar madde çözeltileri kullanılmıştır.

Mordansız boyama: İçerisinde 4 g yün kumaş bulunan 200 ml'lik boyama tüplerine 180 ml boyama çözeltisi konularak 1:45 flotte oranında, % 4'lük boyama işlemleri IR boyama makinesinde 80 ºC 'de 60 dakika süreyle gerçekleştirilmiş olup, boyama sonrasında numune kumaşlar soğutulmuş, saf suyla durulama yapılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Ön Mordanla Boyama: 4 g boyanacak yün kumaş, 3 farklı mordan maddesi ile ayrı ayrı tüplere konulmuştur. 0.1 M 100 ml mordan çözeltisi hazırlanması için 8.53 g alüminyum potasyum sülfat 5.004 g demir sülfat ve 4.482 g bakır sülfat tartılmış ve tüplere aktarılmış, 200 ml'lik tüpler saf su ile tamamlanmıştır. IR boyama makinesinde 2 farklı bitki için 6 farklı boyama tüpünde 80 ºC'de 60 dakika süreyle ön mordanlama işlemi tamamlanmış ve boyama işlemi için numuneler süzülerek aynı tüpler içerisinde 1:45 flotte oranında, 80 ºC'de 60 dakika süreyle % 4'lük boyama işlemi tamamlanmış, boyama sonunda saf suyla durulama yapılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Birlikte Mordanla Boyama: 0.1 M 100 ml mordan çözeltideki katı maddeye eşdeğer mordan maddeleri (8.53 g alüminyum potasyum sülfat, 5.004 g demir sülfat ve 4.482 g bakır sülfat) 200 mL lik erlendeki bitki ekstraktında ayrı ayrı çözülmüş ve hazırlanan bu çözeltiye 4 g ağırlığındaki yün kumaş numunelerinin %4'lük boyama işlemleri IR boyama makinesinde 2 farklı bitki için 6 farklı boyama tüpünde 80 ºC'de 60 dakika birlikte mordanlama yapılarak boyama işlemi tamamlanmıştır. Boyama sonrası soğumaya bırakılan numuneler saf suyla durulanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Son Mordanla Boyama**:** 4 g numune yün kumaşlar her biri 180 ml boyama çözeltisi içeren 200 ml'lik boya tüpleri içerisine konarak % 4'lük boyama işlemleri IR boyama makinesinde 80 ºC'de 60 dakika süreyle yapılmış ve numuneler süzülerek tekrar aynı tüpler içerisinde 0,1 M 100 ml mordan çözeltisi için 8.53 g alüminyum sülfat 5.004 g demir sülfat ve 4.482 g bakır sülfat tüplere eklenmiş ve mordanlama işlemi tamamlanmış, saf su ile durulama sonrası numuneler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Boyanmış yünlü kumaşların renk koordinatlarını belirlemek için Minolta CM 3600D PC'ye bağlı spektrofotometre kullanılmıştır (Şekil 3.8). 400-700 nm dalga boyu arasında, D65/10° ışık kaynağında ölçümler gerçekleşmiş olup, K/S (Color Strength) değerleri Kubelka Munk (3.1) eşitliğine göre hesaplanmıştır. En doğru sonuçlar ve hatanın en aza indirgenmesi için boyanan numunelerin 5 farklı noktasından ölçümlerin ortalama değeri alınarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.8 Spektrofotometre genel görüntüsü

$$\frac{K}{S} = (1 - R^2)/2R \qquad (3.1)$$

Eşitlikte K; ışık absorpsiyonu ile ilgili bir sabit olup, çoğunlukla boyar maddeye bağlıdır. S; ışık saçılımı (yansıması) ile ilgili bir sabit olup, sadece tekstil materyaline bağlıdır. R ise maksimum ışık absorpsiyonunun dalga boyunda (400 nm) ölçülen boyalı numunenin yansıma değeridir. "Denklem (3.1)"

Renk farkının tespit edilmesinde ise CIELab formülasyonu (3.2) kullanılmış (DIN 6174), L*; açıklık-koyuluk, a*; kırmızılık-yeşillik, b*, sarılık mavilik değerleridir. Örneklerin ΔE* değeri, renk farklılığının ifadesidir. ΔE*<1 ise, karşılaştırılan iki renk arasında farkın az olduğunu; ΔE*>1 ise daha fazla olduğunu ifade etmektedir. ΔL*değerinin (-) olması, örneğin standarda göre daha koyu olduğunu, (+) olması ise daha açık olduğunu göstermektedir. ΔC* değerinin (+) olması ise yüksek kromayı yani doygunluğu ifade eder. a* değeri arttıkça renk kırmızıya, azaldıkça yeşile, b* değeri arttıkça renk sarıya, azaldıkça maviye dönmektedir (Özdemir, 2022). "Denklem (3.2)"

$$\Delta E^* = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^{*)})^2 + (\Delta L^*)^2]^{1/2} \qquad (3.2)$$

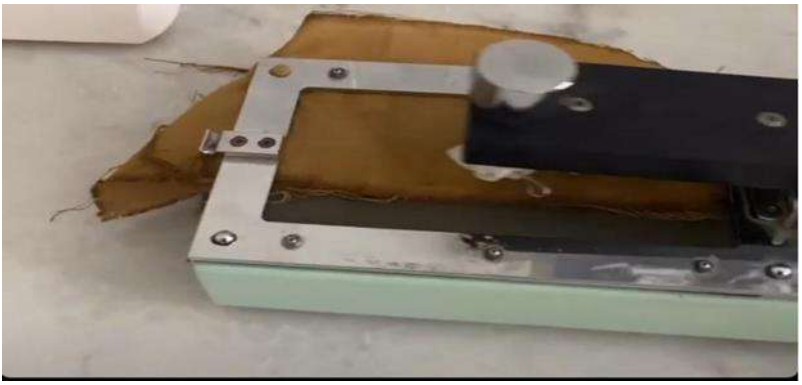
Renk Haslık Testleri

Bir rengin fiziki ve kimyevi etkilere karşı göstermiş olduğu direncin derece olarak ifadelendirilmesine haslık denir. Bu etkilere karşı koyabilen ve rengi değişmeyen boyanın haslığı tam olarak kabul edilmektedir. Boyaların hepsi genellikle bütün etkilere karşı tam bir dayanıklılık göstermeyebilmektedir. Haslık değeri, onu sağlayan boyaya ait bir nitelik olmakla birlikte boyanın renk şiddetine, boyanın uygulanış yöntemi ile dokuma lifinin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Çeşitli etkenler karşısında birbirinden farklı derecelerde solan

veya renginde değişiklik meydana gelen boyaların, birbirleriyle karşılaştırmalarını mümkün kılabilmek ve bunu numaralarla ifade edebilmek için, her haslığın tip ve normları bulunmaktadır (Dolançay, 2002). Tekstil ürünlerinde haslığın yeri oldukça önemlidir. Haslık genel ifadeyle ürünün maruz kaldığı sürtünme, yıkama ve ışıktaki etkiler karşısında renginin dayanıklılığını ifade eder. Bu çalışmada farklı mordan maddeleri ve farklı mordanlama yöntemi ile ayrıca mordansız olarak doğal boyar madde ile boyanmış numuneler sürtünmeye ve yıkamaya karşı renk haslığı testlerine tabi tutulmuştur.

Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı

Boyanmış yün kumaş numunelerin sürtünmeye karşı dayanıklılığını tespit etmek için "Crockmeter" cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.9 Crockmeter ve sürtünmeye karşı renk haslığı genel görüntüsü

Boyalı yün kumaşların sürtünmeye karşı renk haslığı tayini TS EN ISO 105-X12 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Sürtme haslığında Şekil 3.9'da gösterilen cihazın başlığına takılan beyaz renkte %100 pamuklu 5x5 cm boyutundaki refakat bezinin 14x5 cm boyutundaki boyanmış numuneye 10 saniyede 10 defa ileri geri sürtünmesi sonrasında refakat bezinde meydana gelen lekelenmeler (akma) (Şekil 3.10) gri skala (A03) ile ışık kabini içerisinde D65 gün ışığına göre göz ile 1 ile 5 arasında değerlendirilmektedir. Sürtünme haslığı testi refakat bezin yaş (saf su ile ıslatılmış) ve kuru olmasına göre 2 farklı şekilde yapılmaktadır. Çalışmada mordansız boyama, mordanlama yöntemi (ön, birlikte ve son) ve kullanılan mordan maddesine göre toplamda doğal olarak boyanmış 20 farklı yün kumaş numunesi için kuru ve yaş olmak üzere 40 farklı sürtünme haslığı testi yapılmış ve gri skala ile haslıkları değerlendirilmiştir (Özdemir, 2009; Öztav, 2009).

Şekil 3.10 Beyaz renkte %100 pamuklu refakat bezin görüntüsü

Yıkamaya Karşı Renk Haslığı

Yıkama renk haslığı, boyanmış kumaşın sıcaklık, deterjan gibi yıkama şartlarına göre renginin dayanaklığını göstermektedir. Yıkamaya karşı renk haslığı; yıkama şartlarına, boyamada kullanılan boyar madde grubuna, renge ve boyama sonrası yapılan art işlemlerine bağlıdır. Yıkamaya karşı renk haslığı tayini TS EN ISO 105-C06 standardına göre "Yıkama Haslığı Test Cihazı" kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.11).

Şekil 3.11 Yıkamaya karşı renk haslığı test cihazı genel görüntüsü

Yıkama haslığı testinde 10x4 cm boyutunda boyanmış numuneler ve refakat kumaş 4 kenarı boyunca boya almayan beyaz bir iplikle dikilmiştir. Refakat kumaşı 6 farklı liften (asetat, pamuk, naylon, polyester, akrilik, yün) oluşan bir test kumaşıdır (Şekil 3.12). Bu çalışmada iki farklı bitkiden doğal boyama ile elde edilmiş 20 boyalı numune yıkamaya karşı renk haslığı testine tabi tutulmuştur.

Şekil 3.12 Refakat kumaşı (asetat, pamuk, naylon, polyester, akrilik, yün)

Deneyde kullanılacak Standart ECE referans deterjanı 1 l saf su içerisinde 4 g olacak şekilde çözülmüştür. Numune 200 ml çözelti hacmindeki tüplerin içerisine alınmış, içerisine standarda göre (A1S) 10 adet çelik bilye ve hazırlanmış deterjan çözeltisi konularak teste başlanmış, 40 ^{o}C'de 30 dakika sonunda test tamamlanmıştır. Numune test tüplerinden çıkartılarak önce saf suda, daha sonra da musluk suyunda 10 dakika süre ile durulanıp, sıkılmıştır. Numune ve refakat bezleri birbirlerine değmeyecek şekilde oda sıcaklığında havada asılarak kurutulmuştur (Özdemir, 2009). Yapılan yıkama haslık testi sonucu; numunedeki renk değişimi (solma) ve refakat bezine renk akması (lekeleme) derecesi gri skala yardımıyla ışık kabin içerisinde D65 gün ışığına göre göz ile 1 ile 5 arasında değerlendirilmiştir (Şekil 3.13).

Şekil 3.13 Gri skala ile yapılan çalışma görüntüsü

BULGULAR VE TARTIŞMA

Spektrofotometrik Renk Ölçüm Sonuçları

Çalışmada *Taraxacum hellenicum* ve *Crepis micrantha* bitkisinin çiçek kısımlarından elde edilen doğal boyar madde ile mordan kullanmadan, ön mordanlama, birlikte mordanlama ve son mordanlama yöntemlerine göre yün kumaş numunelerinin doğal boyaması yapılmış, boyamalara ait spektrofotometrik renk ölçüm sonuçları Çizelge 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1'de L* (Açıklık-Koyuluk) değerlerine bakıldığında, alüminyum potasyum sülfat (şap) mordanı ile yapılan boyamaların diğer boyamalara nazaran daha yüksek değerde olduğu aynı zamanda düşük K/S (renk kuvveti) değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Demir sülfat mordanının kullanıldığı boyamalarda ise L* (Açıklık-Koyuluk) değerinin diğer boyamalara nazaran daha düşük ve K/S (renk kuvveti) değerlerinin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum potasyum sülfat mordanı ile yapılan boyamaların renklerinin mordanlama tekniğine göre açık sarıdan-kreme doğru değiştiği, bakır sülfat mordanı ile yapılan boyamaların renklerinin yeşil tonlarında olduğu, demir sülfat mordanının kullanıldığı boyamalarda ise açık kahveden koyu kahve rengine doğru mordanlama tekniğine göre değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.1). En yüksek K/S değerinin son mordanlama tekniği kullanılarak demir sülfat mordanıyla ortaya çıktığı belirlenmiştir. Mordan kullanmadan yapılan doğal boyamaların refarans alındığı *ΔE (renk farkı) değerlerinde D65 ışık kaynağı altında alüminyum potasyum sülfat mordanı kullanılan boyamalarda numunenin daha açık olduğu, diğer mordanlarda ise daha koyu olduğu belirlenmiştir. Bakır sülfatın ve alüminyum potasyum sülfat mordanı kullanımı ile numunenin daha yeşil renkte, demir

sülfat mordanının kullanıldığı boyamalarda ise numunenin daha kırmızı renkte olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2'de L* (Açıklık-Koyuluk) değerlerine bakıldığında, alüminyum potasyum sülfat (şap) mordanı ile yapılan boyamaların diğer boyamalara nazaran daha yüksek değerde olduğu aynı zamanda düşük K/S (renk kuvveti) değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Demir sülfat mordanının kullanıldığı boyamalarda ise L* (Açıklık-Koyuluk) değerinin diğer boyamalara nazaran daha düşük ve K/S (renk kuvveti) değerlerinin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum potasyum sülfat mordanı ile yapılan boyamaların renklerinin mordanlama tekniğine göre açık sarıdan-kreme doğru değiştiği, bakır sülfat mordanı ile yapılan boyamaların renklerinin yeşil tonlarında olduğu, demir sülfat mordanının kullanıldığı boyamalarda ise koyu kahveden açık kahve rengine doğru mordanlama tekniğine göre değiştiği tespit edilmiştir. (Şekil 4.2). En yüksek K/S değerinin ön mordanlama tekniği kullanılarak demir sülfat mordanıyla ortaya çıktığı belirlenmiştir. Mordan kullanmadan yapılan doğal boyamaların refarans alındığı *ΔE (renk farkı) değerlerinde D65 ışık kaynağı altında alüminyum potasyum sülfat mordanı kullanılan boyamalarda numunenin daha açık olduğu, diğer mordanlarda ise daha koyu olduğu belirlenmiştir. Bakır sülfatın ve alüminyum potasyum sülfat mordanı kullanımı ile numunenin daha yeşil renkte, Demir sülfat mordanının kullanıldığı boyamalarda ise numunenin daha kırmızı renkte olduğu tespit edilmiştir.

Her iki bitkiden elde edilen doğal boyar madde ile yapılan doğal boyamalar sonucunda en yüksek K/S ve en düşük L* değerlerinin demir sülfat mordanın kullanıldığı boyamalar sonucunda ortaya çıktığı belirlenmiştir. Demir ve bakır sülfatın, bitkilerdeki boyar maddelerin içerisindeki hidroksil grupları ve yün elyafında bulunan amino ve karboksili asit gibi fonksiyonel gruplarla koordinasyon kompleksleri oluşturarak güçlü bir bağ oluşturması sonucunda boyamalarda yüksek K/S değerlerine ulaşılabildiği ve alüminyum sülfat ile yapılan boyamalara nazaran daha koyu renklerin elde edildiği düşünülmektedir. Demir ve bakır sülfat mordanı yün ve boyar madde arasındaki bu güçlü koordinasyon boyamalarda lif ve doğal boyar madde arasındaki etkileşimi ve dolayısıyla afiniteyi arttırmış böylelikle boyamalarda yüksek boya alımı gerçekleşmiştir (Özdemir ve Bozok, 2020; Özdemir, 2018; Özdemir, 2019).

Çalışma kapsamında mordanlama tekniğinin etkisinin belirlenmesi amacı ile ön-birlikte-son olmak üzere üç farklı mordanlama tekniği kullanılmıştır. Her iki bitki için yapılan numune doğal boyama spektrofotometrik renk sonuçlarına bakıldığında genellikle ön mordanlama tekniği ile yapılan boyamalarda en yüksek K/S değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu durum literatür ile benzerlik göstermekte olup, boyama öncesinde mordanlama işlemi ile daha sonra yapılacak olan boyama işleminde kullanılan boyar maddenin life daha sıkı bir şekilde tutunması ile açıklanabilmektedir (Yusuf vd., 2017; Shabbir vd., 2019; Hosseinnezhad vd., 2021).

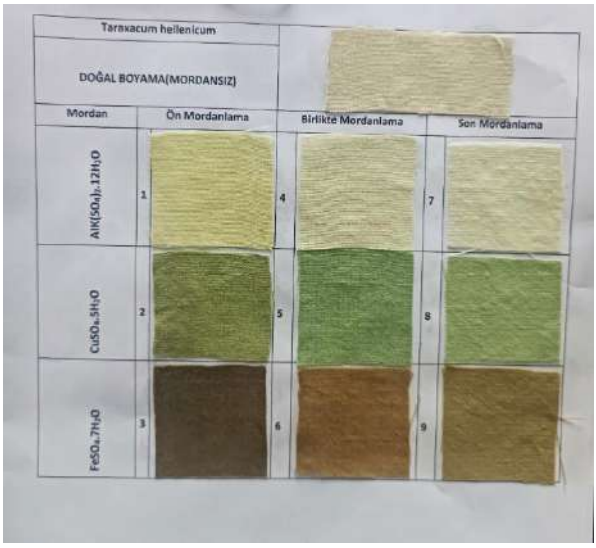
Çizelge 4.1 Spektrofotometrik renk ölçüm sonuçları (*Crepis micrantha*)

Mordanlama Tekniği	Mordan	L*	a*	b*	C*	h	K/S	*ΔE	D65 (ışık kaynağı)	Renk
----------	----------	71,22	-1,9	15,45	15,57	97,02	2,4	------	----------	Bej
Ön Mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	74,87	-7,02	26,51	27,42	104,83	3,41	12,72	Numune daha açık, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Açık Sarı
	$CuSO_4.5H_2O$	60,04	-6,65	25,94	26,77	104,37	6,72	16,05	Numune daha koyu, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Yeşil
	$FeSO_4.7H_2O$	52,2	0,88	21,59	26,61	87,66	8,83	20,18	Numune daha koyu, daha kırmızı, daha sarı, daha kuvvetli	Açık Kahve
Birlikte Mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	74,88	-3,8	15,75	16,21	103,58	1,56	4,14	Numune daha açık, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Krem
	$CuSO_4.5H_2O$	67,61	-9,38	18,91	21,11	116,38	2,74	9	Numune daha koyu, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Açık yeşil
	$FeSO_4.7H_2O$	51,44	0,85	22,24	22,26	87,8	8,62	21,09	Numune daha koyu, daha kırmızı, daha sarı, daha kuvvetli	Kahve
Son Mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	74,6	-4,42	17,39	17,94	104,25	1,86	4,64	Numune daha açık, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Krem
	$CuSO_4.5H_2O$	59,88	-8,58	24,12	25,6	109,58	5,23	15,76	Numune daha koyu, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Koyu yeşil
	$FeSO_4.7H_2O$	46,56	4,99	23,89	24,4	78,21	12,07	26,96	Numune daha koyu, daha kırmızı, daha sarı, daha kuvvetli	Koyu kahve

Çizelge 4.2 Spektrofotometrik renk ölçüm sonuçları (*Taraxacum hellenicum*)

Mordanlama Tekniği	Mordan	L*	a*	b*	C*	h	K/S	*ΔE	D65 (ışık kaynağı)	Renk
----------	----------	72,18	-2,45	16,15	16,34	98,63	2,07		----------	Bej
Ön Mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	73,24	-5,79	25,46	26,11	102,82	3,29	9,94	Numune daha açık, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Açık sarı
	$CuSO_4.5H_2O$	60,28	-6,67	26,08	26,92	104,35	6,71	16,06	Numune daha koyu, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Yeşil
	$FeSO_4.7H_2O$	45,62	3,42	20,45	20,74	80,52	11,19	27,54	Numune daha koyu, daha kırmızı, daha sarı, daha kuvvetli	Koyu kahve
Birlikte Mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	75,48	-3,81	15,96	16,41	103,44	1,57	3,58	Numune daha açık, daha yeşil, daha mavi, daha kuvvetli	Krem
	$CuSO_4.5H_2O$	62,3	-10,08	21,1	23,38	115,53	4,14	13,43	Numune daha koyu, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Yeşil
	$FeSO_4.7H_2O$	53,5	7,1	29,57	30,41	76,49	10,6	24,9	Numune daha koyu, daha kırmızı, daha sarı, daha kuvvetli	Kahve
Son Mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	75,02	-4,07	14,69	15,24	105,47	1,46	3,58	Numune daha açık, daha yeşil, daha mavi, daha zayıf	Krem
	$CuSO_4.5H_2O$	65,81	-9,66	21,9	23,93	113,81	3,72	11,21	Numune daha koyu, daha yeşil, daha sarı, daha kuvvetli	Açık yeşil
	$FeSO_4.7H_2O$	57,24	3,21	29,17	29,35	83,72	8,66	20,61	Numune daha koyu, daha kırmızı, daha sarı, daha kuvvetli	Açık kahve

Şekil 4.1 Boyanmış numune görüntüleri (*Crepis micrantha*)



Şekil 4.2 Boyanmış numune görüntüleri (*Taraxacum hellenicum*)

Renk Haslık Testleri Sonuçları

Çalışma kapsamında Kuru ve Yaş Sürtmeye Karşı Renk Haslığı ve Yıkamaya Karşı Renk Haslık Test Sonuçları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te belirtilmiştir.

Crepis micrantha bitkisinden ekstrakte edilen doğal boyar madde ile yapılan boyamalar sonucunda numunelerin sürtünme haslık sonuçlarına göre mordan kullanımının kuru ve yaş sürtünme haslık değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir.

Alüminyum potasyum sülfat mordanı kullanımı diğer mordan maddelerine kıyasla sürtünme haslık değerleri açısından daha iyi sonuçlar göstermiştir. Sürtünme haslık değerlerine bakıldığında kuru ve yaş olarak yapılan sürtünme akma testlerinde kuru sürtme yaş sürtmeye göre daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. Yıkama haslık sonuçları incelendiğinde, teste kullanılan çok lifli refakat bezinde (multifiber) kullanılan yün ve pamuk haricindeki liflerin haslık sonuçlarının değişmediği tespit edilmiş olup, yıkama (akma) değerlerinde yün lifinin kirlenmesinin (akma) 4/5 düzeyinde olduğu ve pamuğun kirlenmesine (akma) bakıldığında ise mordan kullanımı ile yıkama haslığı değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Birlikte mordanlama tekniğinin ve alüminyum potasyum sülfat mordanının yıkama haslığında en etkili mordan ve mordanlama tekniği olduğu belirlenmiştir. Yıkama (solma) sonuçlarına göre ise mordan kullanımının boyamalarda çok etkili olmadığı belirlenmiştir.

Taraxacum hellenicum bitkisinden ekstrakte edilen doğal boyar madde ile yapılan boyamalar sonucunda numunelerin sürtünme haslık sonuçlarına göre mordan kullanımı kuru ve yaş sürtünme haslık değerlerini düşürdüğü belirtilmiştir. Alüminyum potasyum sülfat mordanı kullanımının diğer mordan maddelerine kıyasla sürtünme haslık değerleri açısından daha iyi sonuçlar göstermiştir. Sürtünme haslık değerlerine bakıldığında kuru ve yaş olarak yapılan sürtünme akma testlerinde kuru sürtme yaş sürtmeye göre daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. Yıkama haslık sonuçları incelendiğinde, teste kullanılan çok lifli refakat bezinde (multifiber) kullanılan yün ve pamuk haricindeki liflerin haslık sonuçlarının değişmediği tespit edilmiş olup, yıkama (akma) değerlerinde yün lifinin kirlenmesinin (akma) 4/5 düzeyinde olduğu ve pamuğun kirlenmesine (akma) bakıldığında ise mordan kullanımı ile yıkama haslığı değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Her iki bitkide de yıkamaya karşı renk haslığı sonuçlarında multifiberdeki diğer lifler sentetik olduğundan yıkamaya karşı renk haslığında yıkama sonrası sentetik elyaf doğal boyadan etkilenmediğinden kirlenme(akma) değerlerinde sadece yün ve pamuk lifler tabloda gösterilmiştir.

Literatüre bakıldığında kullanılan mordanlarla yapılan boyamaların haslık değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Çalışmamızda kullanılan özellikle metal mordanlarla haslık değerlerinin düşmesinin sebebinin modanla birlikte boyar maddenin molekül yapısının genişlemesi sonucunda boyanmış numunelerin özellikle sürtünmeye karşı dayanıksız hale gelip haslık değerlerini olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Aynı zamanda yaş sürtünme haslığında refakat bezinin ıslatılması ve yıkama haslığı deneylerinde kullanılan çözeltilerindeki su moleküllerinin ve sıcaklık, deterjan, kullanılan bilye gibi ortam şartlarının boya moleküllerini olumsuz etkileyip çözebileceği ve haslık değerlerini düşürebileceği düşünülmektedir (Özdemir & Bozok, 2020).

Çizelge 4.3 Renk haslık testleri ölçüm sonuçları (*Crepis micrantha*)

Mordanlama yöntemi	Kullanılan mordan maddesi	Sürtünme akma/kuru	Sürtünme akma/yaş	Yıkama akma		Yıkama solma
				yün	pamuk	
Mordansız	----------	4/5	4	4/5	2	4/5
Ön mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	3/4	3	4/5	5	4
	$CuSO_4.5H_2O$	3	2/3	4/5	4	4/5
	$FeSO_4.7H_2O$	2	1/2	4	4/5	3/4
Birlikte mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	4	3	4/5	5	3
	$CuSO_4.5H_2O$	3/4	3	4/5	5	4
	$FeSO_4.7H_2O$	2/3	1/2	4/5	5	3/4
Son mordanalama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	4	3	4/5	5	4
	$CuSO_4.5H_2O$	3	2	4/5	3	4
	$FeSO_4.7H_2O$	2	1	4/5	4/5	3/4

Çizelge 4.4 Renk haslık testleri ölçüm sonuçları (*Taraxacum hellenicum*)

Mordanlama yöntemi	Kullanılan mordan maddesi	Sürtünme akma/kuru	Sürtünme akma/yaş	Yıkama akma		Yıkama solma
				yün	pamuk	
Mordansız	----------	4	3/4	4/5	3/4	4/5
Ön mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	4/5	3/4	4	5	4
	$CuSO_4.5H_2O$	3	2	4/5	4	4/5
	$FeSO_4.7H_2O$	2/3	1/2	4/5	4/5	3/4
Birlikte mordanlama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	4/5	3	4/5	4/5	3/4
	$CuSO_4.5H_2O$	3	2	4/5	4/5	4
	$FeSO_4.7H_2O$	2/3	1/2	4/5	5	3
Son mordanalama	$AlK(SO_4)_2.12H_2O$	4	3	4/5	5	4
	$CuSO_4.5H_2O$	3	2/3	4/5	4/5	4/5
	$FeSO_4.7H_2O$	2/3	1/2	4/5	5	3

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aynı familyaya ait 2 farklı bitki türünün çiçek kısımlarından ekstrakte edilerek elde edilen boyar maddeler ile yünlü kumaşlar boyanmıştır. Boyamalarda alüminyum potasyum sülfat, bakır sülfat ve demir sülfat gibi farklı mordan maddeleri ile farklı mordanlama teknikleri (ön, birlikte ve son mordanlama) kullanılmıştır. Boyamalar sonucunda spektrofotometrede renk analizleri yapılmış, sürtünmeye ve yıkamaya karşı renk haslıkları belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında *Crepis micrantha* ve *Taraxacum hellenicum* bitki ekstraktlarının yünlü kumaş ile farklı mordanlarla ve mordansız boyanması sonucu elde edilen ürünler değerlendirildiğinde, aynı familyadan gelen iki farklı türe sahip bitkilerin genel olarak renk çeşitliliği bakımından (sarı-yeşil ve kahve tonları) birbirine benzer sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır.

Alüminyum potasyum sülfat mordanı ile yapılan boyamalarda L* değerinin yükseldiği ve K/S değerinin düştüğü, kullanılan diğer mordanlara göre yapılan boyamalara göre daha açık renkte olduğu analiz sonuçlarından belirlenmiştir. Demir sülfat ve bakır sülfat mordanı ile yapılan boyamalarda ise alüminyum sülfata göre L* değerinin düştüğü ve K/S değerinin arttığı, boyamaların daha koyu renk tonlarına sahip olduğu analiz sonuçlarından belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise metal mordanlarla ve bitkide bulunan boyar madde içerisinde hidroksil grupları ile yün elyafında bulunan amino ve karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplarla koordinasyon kompleksleri oluşturarak güçlü bir bağ sonucunda boyamalarda yüksek K/S değerlerine ulaşıldığı düşünülmektedir (Özdemir & Bozok, 2020; Özdemir, 2018).

Çalışmada mordanlama tekniğinin etkisinin belirlenmesi amacı ile ön-birlikte-son olmak üzere üç farklı mordanlama tekniği kullanılmıştır. Her iki bitki için yapılan numune doğal boyama Spektrofotometrik renk sonuçlarına bakıldığında genellikle ön mordanlama tekniği ile yapılan boyamalarda en yüksek K/S değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu durum boyama öncesinde mordanlama işlemi ile daha sonra yapılacak olan boyama işleminde kullanılan boyar maddenin life daha sıkı bir şekilde tutunması ile açıklanabilmektedir (Yusuf vd., 2017; Shabbir vd., 2019; Hosseinnezhad vd., 2021).

Ayrıca boyanan yün kumaşlar kuru ve yaş sürtme ile yıkama renk haslık testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen verilere göre *Crepis micrantha* ve *Taraxacum hellenicum* bitkisinden ekstrakte edilen doğal boyar madde ile yapılan boyamalar sonucunda numunelerin sürtünme haslık sonuçlarına göre mordan kullanımının kuru ve yaş sürtünme haslık değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir. Alüminyum potasyum sülfat mordanı kullanımının diğer mordan maddelerine kıyasla sürtünme haslık değerleri açısından daha iyi sonuçlar göstermiştir. Yıkama haslık sonuçları incelendiğinde, teste kullanılan çok lifli refakat bezinde (multifiber) kullanılan yün ve pamuk haricindeki liflerin haslık sonuçlarının değişmediği tespit edilmiş ve pamuğun kirlenmesine (akma) bakıldığında ise mordan kullanımı ile yıkama haslığı değerlerinin arttığı tespit edilmiştir (Ali Khan vd., 2016; Hosseinnezhad vd., 2020).

Literatüre bakıldığında mordan kullanımı ile haslık değerlerinin artması beklenirken bu çalışmamızda elde ettiğimiz bulgulara göre düştüğü görülmektedir. Özellikle metal mordanlarla haslık değerlerinin düşmesinin

sebebinin modanla birlikte boyar maddenin molekül yapısının genişlemesi sonucunda boyanmış numunelerin özellikle sürtünmeye karşı dayanıksız hale gelip haslık değerlerini olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

Bu çalışma esas alınarak araştırılabilecek konular aşağıda maddeler halinde sunulmuştur;

- *Taraxacum hellenicum* bitkisi ve *Crepis micrantha* bitkilerinin çiçek kısımlarından elde edilen boyar maddeler faklı liflere uygulanıp haslık sonuçlarına bakılabilir.
- *T. hellenicum* ve *C. micrantha* bitkileri ile elde edilen boyar maddelerin kullanılan metaryallerle birlikte insan sağlığına olan etkileri ve antibakteriyel özellikleri incelenebilir.
- Farklı mordanlarla boyamalar yapılarak farklı renkler elde edilebilir.
- Boyamaların IR boyama makinesinde 80 ^{o}C'de 60 dakika süreyle yapılması yerine daha farklı ısı ve sürelerde yapılacak boyamaların sonuçları renk, haslık ve enerji verimliliği açısından değerlendirilebilir.

Ekstraksiyon elde edilirken kullanılan etonol yerine farkı kimyasallar kullanılabilir ve kıyaslaması yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Akman, Y. Hatay ilinde Amanos Dağlarının ekoloji ve bitki sosyolojisi yönünden araştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Botanik Kürsüsü, 96 sayfa, 1969.
2. Ali Khan, M., Shahid-Ul-Islam, Mohammad, F. Extraction of natural dye from walnut bark and its dyeing properties on wool yarn. Journal of Natural Fibers, 13(4), 458-469, 2016.
3. Avinc, O., Celik, A., Gedik, G., Yavas, A. Natural dye extraction from waste barks of Turkish red pine (*Pinus brutia* Ten.) timber and eco-friendly natural dyeing of various textile fibers. Fibers and Polymers, 14(5), 866-873, 2013.
4. Ayele, M., Tesfaye, T., Alemu, D., Limeneh, M., Sithole, B. Natural dyeing of cotton fabric with extracts from mango tree: A step towards sustainable dyeing. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 17, 100293, 2020.
5. Aytaç, A.S., Semenderoğlu, A. Amanos Dağları'nın orta kesiminin vejetasyon coğrafyası, Anadolu Doğa Bilimleri Dergisi 2, 34-47, 2011.
6. Batool, F., Iqbal, N., Azeem, M., Adeel, S., Ali, M. Sustainable dyeing of cotton fabric using black carrot (*Daucus carota* L.) plant residue as a source of natural colorant. Polish Journal of Environmental Studies, 28(5), 2019.
7. Baytop, T. Türkiye'de bitkiler ile tedavi. (Geçmişte ve Bugün). İstanbul, 40 p. 1984.
8. Bechtold, T. Mussak, R. Handbook of Natural Colorants. John Wiley & Sons Ltd., 2009.
9. Berhanu, T., Ratnapandian, S. Extraction and optimization of natural dye from Hambo Hambo (*Cassia singueana*) plant used for coloration of tanned leather materials. Advances in Materials Science and Engineering, 2017.
10. Biertümpel, A., Wurl, A. Vetter, A. Bochmann, R. Anbau von Farberpflanzen zur Gewinnung. 2001.
11. Davis, P.H. Flora of Turkey and The East Aegean Islands, The University Press, 1965.
12. Davis, P.H. Flora of Turkey and The East Aegean Islands, The University Press, 1975.
13. Doğan, Y., Başlar, S., Mert, H.H., Ay, G. Plants used as natural dye sources in Turkey. Economic Botany, 57(4), 442-453, 2003.

14. Dolançay, A., Çukurova koşullarında muhabbet çiçeği (*Reseda luteola* L.)' nin kültürü, verim ve boyarmadde potansiyeli üzerine araştırmalar, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 2002.
15. Geelani, S. M., Ara, S., Mir, N. A., Bhat, S. J., Mishra, P. K., Hameed, O. M., Qazi, G. Natural dyeing of fabrics using *Quercus robur* L.(fruit cups) dye and *Punica granatum* L.(peel) mordant. The Journal of Phytopharmacology, 2(6), 52-58, 2013.
16. Haddar, W., Ticha, M. B., Guesmi, A., Khoffi, F., Durand, B. A novel approach for a natural dyeing process of cotton fabric with *Hibiscus mutabilis* (Gulzuba): process development and optimization using statistical analysis. Journal of Cleaner Production, 68, 114-120, 2014.
17. Hosseinnezhad, M., Gharanjig, K., Jafari, R., Imani, H., Razani, N. Cleaner colorant extraction and environmentally wool dyeing using oak as eco-friendly mordant. Environmental Science and Pollution Research, 28(6), 7249-7260, 2021.
18. Hosseinnezhad, M., Gharanjig, K., Razani, N., Imani, H. Green dyeing of wool fibers with madder: Study of combination of two biomordant on K/S and fastness. Fibers and Polymers, 21(9), 2036-2041, 2020.
19. Khan, A., Hussain, M. T., Jiang, H. Dyeing of silk fabric with natural dye from camphor (*Cinnamomum camphora*) plant leaf extract. Coloration Technology, 134(4), 266-270, 2018.
20. Kovacevic, Z., Sutlovic, A., Matin, A., Bischof, S. Natural dyeing of cellulose and protein fibers with the flower extract of *Spartium junceum* L. plant. Materials, 14(15), 4091, 2021.
21. Nam, J., Lee, J. Natural dyeing of silk fabrics with dansam (*Salvia miltiorrhiza* Bunge) extract. Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles, 37(7), 874-881, 2013.
22. Özdemir, H. Bodur Mürver (*Sambucus ebulus* L.) ile yün ipliklerin boyanması. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 33(1), 219-228, 2018.
23. Özdemir, H., Farklı iplik üretim sistemleri ile eğrilmiş ipliklerin fiziksel özellikleri ve bobin boyama performansının incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora, Adana, 264, 2009.
24. Özdemir, H. Mahonya (*Mahonia aquifolium* Nutt) bitkisinin meyvesi ile yün ipliklerin boyanması. UMTEB – 3rd International Congress on Vocational and Technical Sciences, Gaziantep-Turkey, 21-22 June 2018.
25. Özdemir, H. Mimoza / Gümüşi Akasya (*Acaccia dealbata*) ile yün ve pamuklu kumaşların boyanması . Ulusal Çukurova Tekstil Kongresi, s. 194-199. Adana- Türkiye, 26-27 Eylül 2019.

26. Özdemir, H. Yünlü ve Pamuklu Kumaşların Yer Fıstığı Tohum Kabuğuyla. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 37(1), 146-147, 2022.
27. Özdemir, H., Bozok, F. Dyeing of wool yarn with natural dyes of *Lactarius deliciosus* and *L. sanguifluus* from Turkey. Textile and Apparel, 30(4), 262-269 2020.
28. Öztav, F. Havaciva bitkisi (*Alkanna tinctoria*)'nin selülozik ve protein elyaf boyarmaddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması. (Master's thesis, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü), 2009.
29. Pisitsak, P., Hutakamol, J., Jeenapak, S., Wanmanee, P., Nuammaiphum, J., Thongcharoen, R. Natural dyeing of cotton with *Xylocarpus granatum* bark extract: Dyeing, fastness, and ultraviolet protection properties. Fibers and Polymers, 17(4), 560-568, 2016.
30. Hofmann, R. Farbepflanzen, Dissertation at the University of Vienna, Austria, 1989.
31. Swami, C., Saini, S., & Gupta, V. B. A study on green dyeing of cotton with ethanolic extract of *Sesbania aculeata*. Universal Journal of Environmental Research & Technology, 2(2), 38-47, 2012.
32. Shabbir, M., Rather, L. J., Bukhari, M. N., Ul-Islam, S., Shahid, M., Khan, M. A., Mohammad, F. Light fastness and shade variability of tannin colorant dyed wool with the effect of mordanting methods. Journal of Natural Fibers, 16(1), 100-113, 2019.
33. Teklemedhin, T. B. Dyeing of wool fabric using natural dye and natural mordant extracts. Trends in Textiles Engineering and Fashion Technology, 2578-0271, 2018.
34. Tutak, M., Acar, G., Akman, O. Natural dyeing properties of wool fabrics by pomegranate (*Punica granatum*) peel. Textile and Apparel, 24(1), 81-85, 2014.
35. Vankar, P. S., Shukla, D. Natural dyeing with anthocyanins from *Hibiscus rosa-sinensis* flowers. Journal of Applied Polymer Science, 122(5), 3361-3368, 2011.
36. Yavas, A., Avinc, O., Gedik, G. Ultrasound and microwave aided natural dyeing of nettle biofibre (*Urtica dioica* L.) with madder (*Rubia tinctorum* L.). Fibres and Textiles in Eastern Europe, 2017.
37. Yusuf, M., Mohammad, F., Shabbir, M., Khan, M. A. Eco-dyeing of wool with *Rubia cordifolia* root extract: Assessment of the effect of *Acacia catechu* as biomordant on color and fastness properties. Textiles and Clothing Sustainability, 2(1), 1-9, 2017.

Çiftlik Hayvanlarında Termotolerans: HSP70 ve HSP70.1 Perspektifi

Güldan VAPUR[1], Süleyman KÖK[2]

[1] Dr. Edirne Sultan 1. Murat Devlet Hastanesi Biyokimya Laboratuvarı,
Edirne, Orcid: 0000-0002-6711-3662
[2]Doç. Dr, Trakya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Edirne
Orcid: 0000-0002-9677-3571

1. GİRİŞ

Geçtiğimiz on yıllarda, iklim değişikliğinin kanıtları önemli ölçüde artmıştır, bu da hayvan refahını, doğurganlığı, sağlığı ve üretim verimliliğini ve sonuç olarak gıda bulunabilirliğini büyük ölçüde etkileyecektir. Artan dünya nüfusuna paralel olarak hayvansal ürünlere olan talep te artmaktadır. Küresel ısınmanın etkileri göz önüne alındığında, iklim değişikliğinin etkilerine dayanıklı hayvanların üretilmesi hayvancılık endüstrisi için önemli hedeflerden biridir (Ciampolini ve ark., 2019). Çiftlik hayvanlarının çevresel değişikliklere adaptasyonu, hayvansal üretimin maliyeti üzerine önemli etkilere sahiptir. Özellikle iklimin ısınması, hastalıkların ortaya çıkması için uygun ortamlar yaratarak üretim maliyetlerini arttırmaktadır. Dünyadaki hayvancılık ürünlerinin %20'den fazlası hayvan hastalıkları nedeniyle kaybedilmektedir (Bohórquez ve ark., 2020). İklimler, hastalıklara sebep olan vektörlerin yayılımı üzerinde baskı oluşturarak, çeşitli hayvan hastalıklarının kontrol edilmesine yardımcı olur. Ancak, kış aylarının daha sıcak geçmesi, parazitler ve bulaşıcı hastalıklar üzerindeki doğal baskıyı azaltarak yaygınlıklarının artmasına neden olabilir (Hahn, 1999; Sing ve ark., 2017; Sevane, ve ark., 2019). Küresel ısınmanın etkisi ile hastalıkların yayılımı artmaktadır, mikroorganizmalar antibiyotiklere, keneler ise akarisitlere direnç kazanmaktadır. Bu durum hastalıklardan korunma stratejilerinin gözden geçirilmesi ve yeni yöntemlerin gerekliliğini ortaya çıkarmıştır (Morris, 2007). Hayvanlardaki bulaşıcı hastalıklar, küreselleşmiş bir dünyada toplum ve gıda güvenliği üzerinde önemli derecede etkilidir. Sıcaklık stresi bulaşıcı hastalıkların yanısıra, çiftlik hayvanlarının verim özellikleri üzerine etkili olan bir baskı faktörüdür. Düşük gebelik oranlarına, yem tüketiminde azalmaya, büyümenin azalmasına, et ve süt veriminde düşüşe, kronik stres altında doğuştan gelen bağışıklık sisteminin baskılanmasına neden olmaktadır (Hahn, 1999; West, 2003; Bernabucci ve ark., 2014; Strandén ve ark., 2019).

İklim değişikliklerine dirençli ırkların karakterizasyonu ve sıcaklık stresine daha etkili bir yanıt veren genetik mekanizmaların araştırılması, zorlu çevre koşullarında gerçekleştirilen hayvancılık için son derece önemlidir. Soğutma pedleri ve sis püskürtme gibi çiftlik hayvanlarının çevresini kontrol etmek için en son teknolojilerin bulunmasına rağmen, hala sıcaklık stresinin yönetimi küresel hayvancılık endüstrisi için maliyetli bir müdahaledir. Bu nedenle günümüzde, hastalıkların kontrol altına alınması ile ilgili yapılan ıslah çalışmalarında, dirençli genotiplere sahip bireylerin damızlık olarak seçilmesi yaklaşımı önem kazanmıştır (Patel ve ark., 2017; Prajapati ve ark., 2017). Yapılan araştırmalar sonucunda hastalıklara direnç ve sıcaklık stresi ile ilişkisi

olabilecek birçok gen aday gösterilmiştir (Kerekoppa ve ark., 2015; Bhat ve ark., 2016; Hassan ve ark., 2019; Onasanya ve ark., 2021)

Moleküler genetikteki gelişmelerin yarattığı sıçrayış ve yeni teknolojilerin ortaya çıkışı ile hastalıklara direnç için uygulanacak ıslah çalışmalarında kullanılacak markerların (genetik varyasyonlar) saptanması daha kolay hale gelmektedir (Prajapati ve ark., 2017). Aday gen araştırmalarında, tüm genom boyunca rastlantısal olarak ilişkili gen aramak yerine, araştırılan özelliğin ifadesinde bir rolü olduğundan şüphenilen genlere odaklanmak genel bir strateji olarak kabul edilebilir (Tesema ve ark., 2019). 70-kDa HSP bu anlamda araştırılmaya değer proteinler olup hücre stresine tepki ile ilgili birçok düzenleyici yolakta rol alırlar. Önemli sitoprotektif etkileri vardır ve hücresel proteinleri denatürasyondan koruyarak hücrelerin ısı şokundan korunmasında rol oynarlar. Proteinlerin uygun şekilde katlanmasını ve apoptozun düzenlenmesini sağlayarak bağışıklık sisteminin modülasyonunda anahtar rol oynarlar (Kiang ve Tsokos, 1998; Borges ve ark., 2012; Ul-Hassan ve ark., 2019). HSP70 moleküler şaperonlar olarak işlev görür ve hücresel termotolerans, apoptoz, bağışıklık modülasyonu ve sıcaklık stresinde önemli rollere sahiptir (Bhat ve ark., 2016; Ul-Hassan ve ark., 2019). HSP70, sıcaklık stresinin olumsuz etkilerini azaltmak için ilk savunma hattı olarak görev alır (Feder ve Hofmann, 1999; Page ve ark., 2006). Hücresel termotoleransta ve polipeptitlerin sıcaklık stresi sırasında denatürasyondan korunmasında çok önemlidir. Bir hücre stres altındayken, DNA replikasyonu, transkripsiyon ve polipeptit sentezi gibi normal aktivitelerini gerçekleştiremez. Ayrıca stres, hücresel düzeyde proteinlerin yanlış katlanmasına neden olur. Böyle stresli bir durumda HSP aktive olur ve denatüre veya anormal proteinlerin hücrede birikmesini en aza indirerek hücreyi kurtarır (Bhat ve ark., 2016; Ul-Hassan ve ark., 2019). Kanserli bir hücre veya bazı patojenlerden etkilenen bir hücre genellikle normal vücut proteinlerinin bir parçası olmayan proteinleri salgılar. Bu proteinler vücut tarafından antijen olarak kabul edilir ve bağışıklık sistemini tetikler. HSP proteinleri, bağışıklık sistemini bu tür antijenlere karşı uyarır. Bu antijenleri, yüzey reseptörleri yoluyla bağışıklık sisteminin antijen sunan hücrelerine taşır ve organizmayı hastalıklara karşı daha dirençli hale getirirler (Borges ve ark., 2012). Bu proteinler, tropikal ve kurak bölgelerde mücadele eden hayvanlarda ısı stresinin şiddetli etkilerine karşı koruma sağlar (Mishra ve Palai, 2014).

HSP proteinleri arasında bulunan HSP70 ailesi, sığırlarda 4 gen (HSP70-1, HSP70-2, HSP70-3 ve HSP70-4) tarafından kodlanır. Tüm HSP'ler arasında, HSP70 hayvancılıkta termal adaptasyonun en hassas ve önemli yöneticisidir

(Gaughan ve ark., 2013; Dangi ve ark., 2014). Sığırlarda 23. kromozom üzerinde bulunan HSP70.1 geni, üzerinde en çok çalışılmış, HSP70 gen ailesi üyesidir (Gade ve ark., 2010; Ul-Hassan ve ark., 2019). HSP mRNA ekspresyonunun ısıya dayanıklı bireylerde, ısıya duyarlı bireylere göre daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Basirico ve ark., 2011). Belirli bir stres miktarında, HSP70'in ifadesi, termotoleranstaki varyasyonları gösteren doku tipine, yaşa, türe ve cinse göre değişir (Hayder ve ark., 2017). Büyük miktarda HSP70.1 ekspresyonu ihtiyacını karşılamak ve hızla olgun mRNA üretebilmelerini sağlamak için HSP70.1 geninde intron yoktur (Hu ve ark., 2019). HSP70 geninin 5' UTR bölgesindeki varyasyonlar, insanlarda uzun yaşam ve hastalıklar ile ilişkili bulunmuştur (He ve ark., 2009; Singh ve ark., 2010). Sığırlarda (Xiong ve ark., 2013) ve domuzlarda (Huang ve ark., 2002) yapılan çalışmalarda ise HSP70.1 genin 5' UTR bölgesinde bulunan varyasyonlar sıcaklık stresine cevap ile ilişkili bulunmuştur. Sıcaklık stresiyle ilişkili genotipler tablo 1'de gösterildiği gibi mikrosatellit, dizileme, PCR-SSCP, RT-PCR ve PCR-RFLP metodları kullanılarak belirlenmektedir (Cai ve ark., 2005; Basirico ve ark., 2011; Sodhi ve ark., 2013).

Tablo 1. HSP 70 ve HSP 70.1 geninin termotolerans ile ilgili çalışmaları

Gen Adı	SNP Adı	Primer/Metot	Hayvanlar	Fenotipik özellik	Referans
HSP 70	5'-flanking bölgesi AC genotipi (A/G)	PCR-SSCP qRT-PCR	Güneydoğu Çin sığırı	Termotolerans (ısı stresine dirençli)	Cai ve ark., 2005
HSP 70.1	5'-UTR bölgesi g895 C/- g1128 G/T 3'-UTR bölgesi (monomorfik) g2154 G/A ve g64 G/T SNP (C/- and G/T)	Real-time PCR ELİSA XTT analizi	İtalyan Holstein	Isı toleransı, Isı şoku (HS) yanıtı, hücre canlılığı, sığır periferik kan mononükleer hücresinin (PBMC) Isıya yanıt verme ↑	Basirico ve ark., 2011
HSP 70.1	3'- ve 5'-UTR		Güney Afrika yerli sığır (Nguni melezi)	Yüksek ısı toleransı	Mkize ve Zishiri, 2020
HSP 70.1	5' ve 3'-UTR 3'-UTR (monomorfik)	Dizi analizi	Hint Zebu sığırı	Termotolerans	Sodhi ve ark., 2013
HSP 70	1. ekzon C151T	qRT-PCR	Nijerya Zebu sığırı (White Fulani, Sokoto Gudali, Red Bororo, Ambala)	Termotolerans Hayatta kalma Avantajı, stresli termal koşullar altında başa çıkma yeteneği	Onasanya ve ark., 2021
HSP 70	AA genotipi (A allel) A allelinde aspartatın a.a >tirozin a.a değişmesine G > T	PCR-SSCP Dizileme	Hint Tharparkar sığırı	Termotolerans Rektal sıcaklık (RT), Solunum hızı (RR)	Bhat ve ark., 2016
HSP 70	Promotör bölge C895D	PCR	Brahman melezi	Termotolerans Üreme performansı	Rosenkrans ve ark., 2010
HSP 70 HSPA1A (HSP 70.1)	G2033C Glisin a.a > alanine a.a. 1902 bazında homozigot	HSP1778F HSP2326R	Angus, Brahman, Angus-Brahman melezleri	süt verimi ve süt içeriği	Lamb ve ark., 2007
HSP 70	5'-flanking bölge SNP-42⁻ ve SNP-205⁺		Sanhe sığırı Çin Holstein	HSP70 promotör akt.düzenlenmesi,T3 ve T4 düzeyi, soğuk stres direnci	Hu ve ark., 2019
HSPA1A (HSP 70.1)	Kodlama bölgesi G1524A AB genotipi 3'-UTR T3494C DD genotipi G6400C C6600T FF genotipi G6601A	PCR-SSCP DNA Dizi analizi RT-PCR	Çin Holstein	Isı stresi	Li ve ark., 2011
HSPA1A (HSP 70.1)	C1766T G1788A G2033C	PCR-SSCP Dizi analizi	Holstein-Friesian (HF) melezleri ve Deoni sığırı	Termotolerans	Kerekoppa ve ark., 2015
HSPA1A (HSP 70.1)	Kodlama bölgesi ve 3' flanking bölgesi	Dizi analizi	Çin Holstein	Termotolerans	Xiong ve ark., 2013
HSP70.1	3'-UTR 63.pozisyon G → T	PCR-SSCP Dizi analizi PCR-RFLP	Bos taurus (Holstein Fresian, Limousine, Charolaise, Hereford, Angus, Polonya yerli); Bos indicus (Zebu sığırı)	Termotolerans,Üretim özellikleri	Adamowicz ve ark., 2005
HSP70.1	5'-UTR Promotor bölge	PCR RFLP Real-time qPCR	Frieswal melezi sığır	Süt üretimi, termal stres ve hastalık hassasiyeti	Deb ve ark., 2013

2. TARTIŞMA

Sığırlar üzerinde yapılan çalışmalarda, HSP70 ve HSP 70.1 polimorfizmlerinin ırk içi ve ırklar arasında oldukça farklı olduğu görülmüştür (Kerekoppa ve ark., 2015; Bhat ve ark., 2016; Onasanya ve ark., 2021). *Bos indicus* ve *Bos taurus* üzerine fizyolojik ve hücresel seviyelerde sıcaklık toleransındaki genetik farklılıklara yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yılın sıcak aylarındaki yüksek ortam sıcaklıkları sığırlarda üreme performansını düşürür. Bu tür olumsuz etkiler, sıcaklığa dayanıklı ırklarda (*Bos indicus*) sıcaklığa duyarlı ırklarda (*Bos taurus*) olduğundan daha az belirgindir. *Bos indicus* embriyolarının *Bos taurus* embriyolarından daha fazla sıcaklığa dayanıklı olduğu belirlenmiştir (Paula ve ark., 2013). Bu genetik çeşitlilik, sıcaklığa dayanıklı ırkların daha büyük termoregülatuar yeteneği ve hücresel ısıl direncinden kaynaklanır. Bhat ve ark., 2016 yılında Hint Tharparkar sığırlarında yaptığı bir çalışmada, sekanslamada, T bazını taşıyan sığırların termotölerasını olumlu etkilediği ve aynı zamanda aspartatın > tirozine değişmesine yol açan bir protein polimorfizmi (G > T) oluşturmuştur. HSP70 polimorfizminde A allelinin sıcaklık toleransı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olması ve genotip AA'nın sıcaklık toleransında üstün olması ile güçlü bir ilişki kurmaktadır. Böylece, bu lokus sığırlarda termotoleransın bir göstergesi olarak kullanılabilir. Onasanya ve ark., 2021 yılında Nijerya Zebu Sığırlarında (White Fulani, Sokoto Gudali, Red Bororo, Ambala) yaptığı bir çalışmada qRT-PCR ile 1. ekzon C151T polimorfizmi belirlemiştir. HSP 70'in heterozigot CT SNP genotiplerine sahip hayvanların, daha yüksek termotolerans direncinde olup, sıcaklık stresi termal koşullar altında yaşama gücü daha yüksektir.

Güney doğu Çin sığırlarında yapılan bir çalışmada, HSP 70 geninin 5'-flanking bölgesinde AC genotipi (A/G) Termotolerans (ısı stresine dirençli) ilişkili olup moleküler genetik belirteç olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Cai ve ark., 2005). Yine 5'-flanking bölgesinde (SNP-42^{-} ve SNP-205^{+}) çalışan Hu ve ark. (2019) Sanhe sığırı ve Çin Holstein'larda soğuk stres direnci ile ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. Rosenkrans ve ark. (2010) ise Brahman melezlerinde promotör bölgede yaptıkları çalışmada HSP70'i termotolerans ile ilişkili bulmuşlardır. Bharati ve ark. (2017) kronik sıcak stresi altındaki Tharparkar ırkı sığırlarda HSP70 geninin mRNA ifadesinin farklılık gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Maibam ve ark. (2017) Tharparkar ve Karan Fries (Tharparkar ve Holstein melezi) ırklarında HSP70 geni ifadesine incelemişlerdir. Tharparkar ırkının Karan Fries ırkına göre sıcak stresine daha dayanıklı olduğunu bildirmişlerdir.

Adamowicz ve ark., (2005) *Bos taurus* (Holstein Fresian, Limousine, Charolaise, Hereford, Angus, Polonya yerli) ve *Bos indicus* (Zebu sığırı) sığırlarında HSP70.1 geninin 3'-UTR bölgesinde 63. pozisyonda G → T SNP poimorfizmini ısı toleransı ve üretim özellikleriyle ilişkilendirmişlerdir. Basirico ve ark., 2011 yılında ise İtalyan Holstein'larında yaptıkları çalışmada HSP70.1 geninin 5'-UTR bölgesinde g1128 G/T polimorfizmi ve 3'-UTR bölgesinde g64 G/T SNP (C/- ve G/T) polimorfizmini ısı toleransıyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Yine Hint Zebu sığırlarında yapılan bir başka çalışmada HSP70.1 genindeki 3'-UTR bölgesinin monomorfik olduğu, promotor bölge ve 5'-UTR deki nukleotit değişiklikleri ısı stresine toleranslı/dirençli hayvanlar olduğunu göstermiştir (Sodhi ve ark., 2013).

Li ve ark. (2011) Çin Holstein sığırlarda HSPA1A (HSP 70.1) genindeki AB, DD ve FF genotipindeki sığırların daha yüksek termal toleransa sahip olduğunu ve bu nedenle gelecekte Çin Holstein sığırlarında termotoleransı artırmak için kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Aynı sığır ırklarında yapılan başka bir çalışmada kodlama bölgesi ve 3′ flanking bölgesindeki HSPA1A (HSP 70.1) genindeki haplotiplerin termotolerans ile ilişkileri incelenmiştir (Xiong ve ark., 2013). Kerekoppa ve ark., (2015) Holstein-Friesian (HF) melezleri ve Deoni sığırlarındaki çalışmasında HSPA1A (HSP 70.1) polimorfizmini termotolerans ile ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. HSP70.1'in 5'-UTR bölgesinde tanımlanan SNP, temel olarak süt üretimi, termal stres ve hastalık hassasiyeti ile ilişkilidir (Deb ve ark. 2013). Mkize ve Zishiri, 2020 yılında Güney Afrika yerli sığırlarında (Nguni melezi) HSP70.1 'in 3'- ve 5'-UTR'deki polimorfizmi yüksek ısı tolerensının belirteci olduğunu belirtmişlerdir. Dikmen ve ark. (2015) Holstein ırkındaki çalışmalarında HSP70A geninin termoregülasyonla ilişkili olduğu belirlenmiştir. Nanas ve ark. 2020 yılında Yunanistan'ın merkezinde Holstein süt çiftliklerinde yaptığı araştırmada TS grubu hayvanların ortalama HSP70 konsantrasyonlarını (2.02±0.3ng/ml), TT grubu hayvanlarınkinden (1.69±0.14ng/ml) önemli ölçüde ($p<0.001$) daha yüksek ve benzer şekilde kortizol konsantrasyonlarını da TS grubunda (89,28±51,28 ng/ml) TT grubuna (68,33±33,30ng/ml) göre daha yüksek ($p=0,034$) bulmuşlardır. Bu durum TS hayvanlarının TT'den daha fazla stresli olduğunu ve ısıya dayanıklı sığırların (grup TT) ısıya duyarlı sığırlara (grup TS) kıyasla ardışık sıcak yazlarda daha iyi doğurganlığa sahip olduğunu göstermiştir. Isı stresine maruz bırakılarak in vitro üretilen *Bos indicus* ve *Bos taurus* embriyoları arasında yapılan bir çalışmada, HSP mRNA ekspresyonunun farklı oranlarda olduğu ve ısı stresinin zararlı etkilerinin embriyo ırkına bağlı

olarak *Bos taurus* embriyolarında *Bos indicus* embriyolarından daha belirgin olduğu bildirilmiştir (Silva ve ark. 2013).

3. SONUÇ

Günümüzde, hastalıkların kontrol altına alınması ile ilgili yapılan ıslah çalışmalarında, dirençli genotiplere sahip bireylerin damızlık olarak seçilmesi yaklaşımı önem kazanmıştır. Çiftlik hayvanlarında MAS yöntemiyle çevresel stres faktörlerine ve hastalıklara daha dirençli, adaptasyon yeteneği güçlü ve termotoleransı yüksek genotiplerin geliştirilmesi HSP70 ve HSP70.1 polimorfizmlerinin kullanılması ile mümkün olup ileride uygulanacak ıslah çalışmaları için oldukça önemlidir.

4. KAYNAKÇA

1. Adamowicz, T., Pers, E. & Lechniak, D. (2005). A New SNP in the 30-UTR of the HSP70–1 Gene in Bos taurus and Bos indicus. *Biochemical genetics, 43*(11-12), 623-7. doi: 10.1007/s10528-005-9119-2.
2. Basirico, L., Morera, P., Primi, V., Lacetera, N., Nardone, A. & Bernabucci, U. (2011). Cellular thermotolerance is associated with heat shock protein 70.1 genetic polymorphisms in Holstein lactating cows. *Cell Stress Chaperones, 16*(4), 441-8. doi: 10.1007/s12192-011-0257-7.
3. Bernabucci, U., Biffani, S., Buggiotti, L., Vitali, A., Lacetera, N. & Nardone, A. (2014). The effects of heat stress in Italian Holstein dairy cattle. *Journal of dairy science. 97*(1),471-86. doi: 10.3168/jds.2013-6611.
4. Bhat, S., Pushpendra, K., Neeraj, K., Bharti, D., Mahesh, S.D., Bharat, B., Anuj, C., Amit, K. & Gyanendra, S. (2016). Effect of heat shock protein 70 polymorphism on thermotolerance in Tharparkar cattle. *Veterinary World,9*(2),113-7. doi: 10.14202/vetworld.2016.113-117.
5. Bharati, J., Dangi, S.S., Chouhan, V.S., Mishra, S.R., Bharti, M.K., Verma, V., Shankar, O., Yadav, V.P., Das, K., Paul, A., Bag, S., Maurya, V.P., Singh, G., Kumar, P. & Sarkar, M. (2017): Expression dynamics of HSP70 during chronic heat stress in Tharparkar cattle. *International Journal of Biometeorology 61*(6), 1017-1027. doi: 10.1007/s00484-016-1281-1.
6. Bohórquez, M.D., Ordoñez, D., Suárez, C.F., Vicente, B., Vieira, C., López-Abán, J., Muro, A., Ordonez, I. & Patarroyo, M.A. (2020). Major histocompatibility complex class II (DRB3) genetic diversity in Spanish Morucha and Colombian Normande cattle compared to taurine and zebu populations. *Frontiers in Genetics, 10,*1293. doi: 10.3389/fgene.2019.01293.
7. Borges Thiago J., Wieten,L., Van Herwijnen, M.J.C., Broere, F., Van der Zee, R., Bonorino, C. &Van Eden, W. (2012). The Anti-Inflammatory Mechanisms of Hsp70. *Frontiers in Immunology, 4*(3), 95. doi: 10.3389/fimmu.2012.00095.
8. Cai, Y., Liu, Q., Xing,G., Zhou,L., Yang, Y., Zhang, L., Li, J. & Wang, G. (2005). Polymorphism of the Promoter Region of Hsp70 Gene and Its Relationship with the Expression of HSP70mRNA, HSF1mRNA, Bcl-2mrna and Bax-AMrna in Lymphocytes in Peripheral Blood of Heat Shocked Dairy Cows. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences ,(18)*5, 734-740. https://doi.org/10.5713/ajas.2005.734.

9. Ciampolini, R., Flori, L., Moazami-Goudarzi, K., Mastrangelo, S., Bovita, P., Pilla, F. & Cassandro, M. (2019). Genomic Adaptation of Local Cattle Breeds in the Alpine Massif. *Archivio della Ricera*. oai:arpi.unipi.it:11568/993632.
10. Dangi, S.S., Gupta, M., Nagar, V., Yadav, V.P., Dangi, S.K., Shankar, O., Chouhan, V.S., Kumar, P., Singh, G. & Sarkar, M. (2014). Impact of short-term heat stress on physiological responses and expression profile of HSPs in Barbari goats. *International journal of biometeorology, 58*(10), 2085-93. doi: 10.1007/s00484-014-0809-5.
11. Deb, R., Sajjanar, B., Singh, U., Kumar, S., Brahamane, M.P., Singh, R. & Sharma, A. (2013). Promoter variants at AP2 box region of HSP70.1 affect thermal stress response and milk production traits in Frieswal cross bred cattle. *Gene, 532* (2), 230-5. doi: 10.1016/j.gene.2013.09.037.
12. Dikmen, S., Wang, X.Z., Ortega, M.S., Cole, J.B., Null, D.J. & Hansen, P.J. (2015). Single nucleotide polymorphisms associated with thermoregulation in lactating dairy cows exposed to heat stress. *Journal of Animal Breeding and Genetics 132*(6), 409-419. doi: 10.1111/jbg.12176.
13. Feder, M.E., & Hofmann, G.E. (1999). Heat-shock proteins, molecular chaperones, and the stress response: evolutionary and ecological physiology. *Annual review of physiology, 61*(1), 243-282. doi: 10.1146/annurev.physiol.61.1.243.
14. Gade, N., Mahapatra, R.K., Sonawane, A., Singh, V.K., Doreswamy, R. & Saini, M. (2010). Molecular characterization of heat shock protein 70-1 gene of goat (Capra hircus). *Molecular biology international, 2010,*108429. doi: 10.4061/2010/108429.
15. Gaughan, J. B., Bonner, S.L., Loxton, I., & Mader, T.L. (2013). Effects of chronic heat stress on plasma concentration of secreted heat shock protein 70 in growing feedlot cattle. *Journal of Animal Science, 91*(1),120-9. doi: 10.2527/jas.2012-5294.
16. Hahn, G.L. (1999). Dynamic responses of cattle to thermal heat loads. *Journal of animal science*, *77 Suppl 2*, 10-20. DOI: 10.2527/1997.77suppl_210x.
17. He, M., Guo, H., Yang, X., Zhang, X., Zhou, L., Cheng, L. & Wu, T. (2009). Functional SNPs in HSPA1A gene predict risk of coronary heart disease. *PLoS One, 4*(3):e4851. doi: 10.1371/journal.pone.0004851.
18. Hu, L., Ma, Y., Liu, L., Kang, L., Brito, L.F., Wang, D. & Xu, Q. (2019). Detection of functional polymorphisms in the hsp70 gene and association

with cold stress response in Inner-Mongolia Sanhe cattle. *Cell Stress and Chaperones, 24*(2), 409-418. doi: 10.1007/s12192-019-00973-5.

19. Huang, S., Chen, M., Lin, E., Tsou, H., Kuo, Y., Ju, C. & Lee, W. (2002). Effects of single nucleotide polymorphisms in the 5′-flanking region of heat shock protein 70.2 gene on semen quality in boars. *Animal Reproduction Science, 70*(1-2), 99-109. doi: 10.1016/s0378-4320(01)00202-0.
20. Hyder, I., Pasumarti, M., Reddy, P.R., Prasad, C.S., Kumar, K.A. & Sejian, V. (2017). Thermotolerance in Domestic Ruminants: A HSP70 Perspective. In: Asea, A., Kaur, P. (eds) Heat Shock Proteins in Veterinary Medicine and Sciences. Heat Shock Proteins, vol 12. Springer, Cham
21. Kerekoppa, R.P. Rao, A., Basavaraju, M., Geetha, G.R., Krıshnamurthy, L., Thota V.L. Rao, N., Dayal Nitai Das, D.N. & Mukund, K. (2015). Molecular characterization of the HSPA1A gene by single-strand conformation polymorphism and sequence analysis in Holstein-Friesian crossbred and Deoni cattle raised in India. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 39*, 128-133. doi:10.3906/vet-1212-3.
22. Kiang, J.G. & Tsokos, G.C. (1998). Heat shock protein 70 kDa:molecular biology, biochemistry, and physiology. *Pharmacology and Therapeutics,* 80(2),183–201. doi: 10.1016/s0163-7258(98)00028-x.
23. Lamb, M., Okimoto, R., Brown, M., Brown Jr, H., Johnson, Z., Rosenkrans Jr, C. (2007). Relationship between single nucleotide polymorphisms in the bovine heat shock protein 70 gene and milk characteristics of beef cows. *Journal of animal science, 85*(2), 4.
24. Li, Q., Han, J., Du, F., Ju. Z., Huang, J., Wang, J., Li, R., Wang, C. & Zhong, J. (2011). Novel SNPs in HSP70A1A gene and the association of polymorphisms with thermo tolerance traits and tissue specific expression in Chinese Holstein cattle. *Molecular biology reports, 38*(4), 2657-63. doi: 10.1007/s11033-010-0407-5.
25. Maibam, U., Hooda, O.K., Sharma, P.S., Mohanty, A.K., Singh, S.V. & Upadhyay, R.C. (2017): Expression of HSP70 genes in skin of zebu (Tharparkar) and crossbred (Karan Fries) cattle during different seasons under tropical climatic conditions. *Journal of Thermal Biology 63*,58-64. Doi:_10.1016/j.jtherbio.2016.11.007.
26. Mishra, S.R. & Palai, T.K. (2014). Importance of heat shock protein 70 in livestock at cellular level. *Journal of Molecular Pathophysiology, 3*(2). DOI: 10.5455/jmp.20141028023220

27. MkizeL, S. & Zishiri, O.T. (2020). Novel single nucleotide polymorphisms in the heat shock protein 70.1 gene in South African Nguni crossbred cattle. *Tropical animal health and productio, 52*(2), 893-901. doi: 10.1007/s11250-019-02088-6.
28. Morris, C. (2007). A review of genetic resistance to disease in Bos taurus cattle. *The Veterinary Journal, 174*(3), 481-491. doi: 10.1016/j.tvjl.2006.09.006.
29. Nanas, I., Chouzouris, T.M., Dadouli, K., Dovolou, E., Stamperna, K., Barbagianni, M., Valasi, I., Tsiaras, A. & Amiridis, G.S. (2020). A study on stress response and fertility parameters in phenotypically thermotolerant and thermosensitive dairy cows during summer heat stres. *Reproduction in domestic animals 55*(12),1774-1783. doi: 10.1111/rda.13840
30. Onasanya, G.O., Msalya, G.M., Thiruvenkadan, A.K., Sreekumar, C., Tirumurugaan, G.K., Fafiolu, A.O., Adeleke, M.A., Yakubu, A., Ndubuisi Ikeobi C.O. & Okpeku, M. (2021). Heterozygous Single-Nucleotide Polymorphism Genotypes at Heat Shock Protein 70 Gene Potentially Influence Thermo-Tolerance Among Four Zebu Breeds of Nigeria. *Frontiers in Genetics.* 12,12. doi: 10.3389/fgene.2021.642213.
31. Paula-Lopes, F.F., Lima, R.S., Satrapa, R.A. & Barros, C.M. (2013) Influence of cattle genotype (Bos indicus vs. Bos taurus) on oocyte and pre-implantation embryo resistance to increased temperature. *Journal of animal science, 91*(3),1143-53. doi: 10.2527/jas.2012-5802.
32. Page J.T., Sikder, D., Yang, L., Pluta, L., Wolfinger, R.D., Kodadek, T. & Thomas, R.S. (2006). Genome-Wide Analysis of Human HSF1 Signaling Reveals a Transcriptional Program Linked to Cellular Adaptation and Survival. *Molecular BioSystems, 2*(12):627–39. doi: 10.1039/b606129j.
33. Patel, S., Thakkar, J., Koringa, P., Jakhesara, S., Patel, A., De, S. & Joshi C. (2017). Evolution and diversity studies of innate immune genes in Indian buffalo (Bubalus bubalis) breeds using next generation sequencing. *Genes&Genomics,39*,1237–1247. https://doi.org/10.1007/s13258-017-0585-9.
34. Prajapati, B.M., Gupta, J.P., Pandey, D.P., Parmar, G.A. & Chaudhari J.D. (2017). Molecular markers for resistance against infectious diseases of economic importance. *Veterinary World, 10*(1),112-120. doi: 10.14202/vetworld.2017.112-120.

35. Rosenkrans Jr, C.J., Banks, A., Reiter, S. & Looper, M. (2010). Calving traits of crossbred Brahman cows are associated with heat shock protein 70 genetic polymorphisms. *Animal reproduction science. 19*(3-4):178-82. doi: 10.1016/j.anireprosci.2010.02.005.
36. Sevane N, Martínez R. & Bruford MW. (2019). Genome-wide differential DNA methylation in tropically adapted Creole cattle and their Iberian ancestors. *Animal genetics, 50*(1),15-26. doi: 10.1111/age.12731.
37. Silva, C.F., Sartorelli, E.S., Castilho, A.C.S., Satrapa, R.A., & Puelker, R.Z., Razza, E.M., Ticianelli, J.S., Eduardo, H.P., Loureiro, B. & Barros, C.M. (2013). Effects of HS on development, quality and survival of Bosindicus and Bostaurus embryos produced in vitro. *Theriogenology, 79*(2), 351–357. doi: 10.1016/j.theriogenology.2012.10.003.
38. Singh, R., Kolvraa, S., Bross, P., Christensen, K., Bathum, L., Gregersen, N. & Rattan, S. (2010). Anti-inflammatory heat shock protein 70 genes are positively associated with human survival. *Current pharmaceutical design, 16*(7), 796-801. doi: 10.2174/138161210790883499.
39. Singh, V., Rastogi, A., Nautiyal, N. & Negi, V. (2017). Livestock and climate change: the key actors and the sufferers of global warming. *Indian Journal of Animal Sciences, 87*(1), 11-20. https://www.researchgate.net/publication/316507808.
40. Sodhi, M., Mukesh, M., Kishore, A., Mishra, B.P., Kataria, R.S., & Joshi, B.K. (2013). Novel polymorphisms in UTR and coding region of inducible heat shock protein 70.1 gene in tropically adapted Indian zebu cattle (Bos indicus) and riverine buffalo (Babulus bubalis). *Gene, 527*(2), 606-15. doi: 10.1016/j.gene.2013.05.078.
41. Strandén, I., Kantanen, J., Russo, I.R.M., Orozco-terWengel, P. & Bruford, M.W. (2019). Genomic selection strategies for breeding adaptation and production in dairy cattle under climate change. *Heredity, 123*(3), 307-317. doi: 10.1038/s41437-019-0207-1.
42. Tesema, Z., Taye, M. & Ayichew, D. (2019). The role of phenotypic and genetic basis of livestock selection for climate change adaptation and mitigation: A review. *Journal of Applied and Advanced Research, 4*(2), 66-77. http://dx.doi.org/10.21839/jaar.2019.v4i2.251.
43. Ul-Hassan, F., Nawaz, A., Rehman, M.S., Ali, M.A., Dilshad, S.M.R., & Yang, C. (2019). Prospects of HSP70 as a genetic marker for thermo-tolerance and immuno-modulation in animals under climate change scenario. *Animal Nutrition, 5*(4), 340-350. doi: 10.1016/j.aninu.2019.06.005.

44. West, J.W. (2003). Effects of heat-stress on production in dairy cattle. *Journal of dairy science. 86*(6), 2131-44. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(03)73803-X.
45. Xiong, Q., Chai, J., Xiong, H., Li, W., Huang, T., Liu, Y. & Jiang, S. (2013). Association analysis of HSP70A1A haplotypes with heat tolerance in Chinese Holstein cattle. *Cell Stress Chaperones, 18*(6), 711-718. doi: 10.1007/s12192-013-0421-3

Ftalosiyaninler ve Boya Duyarlı Güneş Pillerindeki Kullanımı

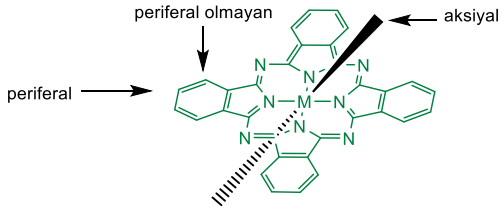
Halil Zeki Gök[1], Yaşar Gök[2], Osman Tayyar Arlı[3]

[1]Prof. Dr., Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye
https://orcid.org/0000-0001-7641-2683,
[2]Prof. Dr., Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye
https://orcid.org/0000-0003-3134-7560,
[3]Doktorant, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye
https://orcid.org/0000-0001-7619-2668

1.Ftalosiyaninler

Doğada bulunan porfirinlerin sentetik analogları olarak bilinen ftalosiyaninler (Pcs), düzlemsel makrosiklik yapılardır (Şekil 1). Ftalosiyanin bileşiği, 1907 yılında elde edilmiş olmasına rağmen, ftalosiyanin terimi ilk kez 1933 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır. Linstead ve arkadaşları, 1929-1939 yılları arasında ftalosiyaninlerin sentezleri için çeşitli metotları bildiren çalışmalar gerçekleştirmişlerdir [1-3]. Ftalosiyaninlerin ilk sentezinden bugüne kadar yapılan çalışmaların çoğu, ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin araştırılması üzerine odaklanmıştır [4-6]. Bu çalışmaların birçoğu ftalosiyanin bileşiklerinin çözelti ortamında dimerizasyona veya agregasyona uğrama eğiliminde olduklarını göstermiştir. Agregasyon oluşumu, özellikle oligomer oluşumu, ftalosiyaninlerin uygulamalarda kullanılabilirliğini sınırlandırdığı için istenmeyen bir durumdur. Çözeltideki ftalosiyanin bileşiklerinin kümelenme probleminin üstesinden gelmek, bilimsel ve teknolojik alanlarda uygulama yeteneklerini geliştirmek için bu moleküllerin yapısı üzerinde kontrol sağlamak oldukça önemlidir. Bunun için, ftalosiyanin iskeletinin periferal veya periferal olmayan konumlarına hacimli bir sübstitüentin ve/veya metal merkez üzerinde bir eksenel grubun sokulması kullanılan en yaygın yöntemdir [7-10].

Şekil 1: Ftalosiyanin bileşiğinin temel yapısı ve fonksiyonlandırılabilecek konumları



Ftalosiyaninler 18π elektron sistemine sahip yüksek konjugasyonlu moleküllerdir. Ftalosiyanin sistemlerinde üç farklı sübstitüsyon konumu bulunur. Bunlar, periferal, periferal olmayan ve aksiyal konumlardır (Şekil 1). Uzak görünür bölgede ve yakın kırmızı bölgede şiddetli absorpsiyon yaparlar. UV bölgede yer alan ve 300-400 nm aralığında gözlenen absorpsiyon bandı Soret bandı veya B bandı olarak adlandırılır. Molar absorpsiyon katsayısı 100.000 M^{-1} cm^{-1} civarında olan, görünür bölgede 650-700 nm aralığında ortaya çıkan absorpsiyon bandı ise Q bandı olarak tanımlanır [11]. Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri, sahip oldukları yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarının yanısıra UV-Vis ışığı absorplayabilmesi, Q bandının yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olması ve elektron transfer özelliklerinden dolayı

araştırmacıların çokça çalıştığı fonksiyonel malzemelerden bir tanesidir. Özellikle fotovoltaikler [10], fotodinamik kanser terapi [4] ve fotokatalizör [12] gibi ışık absorpsiyonuna dayalı alanlarda, ftalosiyanin bileşikleri mükemmel adaylar olarak öne çıkmaktadır.

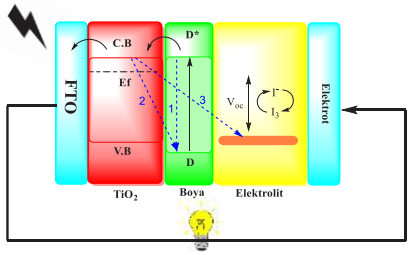
2.Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Dünyamızdaki enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların dünyamızdaki oluşumu çok uzun süreler almasına rağmen, günümüzde bu yakıtların tüketim hızı çok hızlıdır. Fosil yakıtların oluşum sürecinden daha hızlı olan tüketim süreci hız kazandıkça yakın bir gelecekte fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi kaçınılmazdır. Bu durumda, insanoğlu fosil yakıtların tükenmesinden önce yeni kullanılabilir enerji kaynakları bulmak zorundadır. Bu arayış, araştırma çalışmalarını yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yoğunlaştırmaktadır. Rüzgar ve güneş, yenilenebilir enerji kaynakları sınıfında üzerine en çok çalışılan iki kaynak türüdür. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi için birçok farklı çalışma yapılmaktadır. Bunlardan biri de güneş pilleri ile güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesidir.

2.1.Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

O'Regan ve Grätzel, boyar madde kullanarak güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilen boya duyarlı güneş pilleri (DSSCs) olarak adlandırdıkları fotovoltaik pil tasarımını 1991 yılında yaptıkları çalışmayla dünyaya duyurmuşlardır. Bu pil tasarımında, ışığı geçirebilen flor ilaveli kalay oksit (FTO) yüzeyine TiO_2 kaplanmıştır. TiO_2 tabakası üzerine de ışık toplayıcı olarak çalışacak boya moleküllerinin tek düzenli tabakası kaplanarak fotoanot denilen kısım oluşturulmuştur. Devreyi tamamlamak için karşıt elektrot olarak platin kaplı bir FTO fotoanot, boyar maddenin karşısına yerleştirilmiştir. Son olarak, elektrot boşlukları arasına redoks elektroliti (iyodür/triiyodür) eklenmiştir [13].

Şekil 2: Boya duyarlı güneş pilinin (DSSC) şematik gösterimi



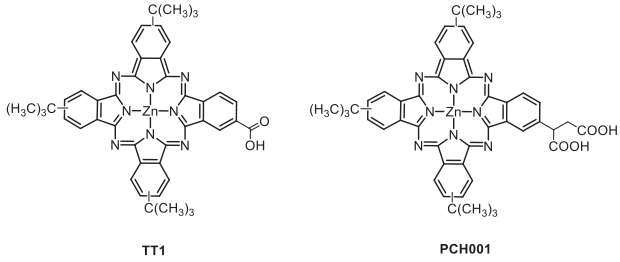
Şekil 2'de tasarımı verilen güneş pilinin çalışma prensibi şu şekilde özetlenebilir: Bir boya molekülü güneş ışığı tarafından uyarıldığı zaman, boya molekülünün en yüksek enerjili orbitalinde bulunan (HOMO) elektron, en düşük enerjili boş orbitala (LUMO) geçer. Bu elektron TiO_2'in iletkenlik bandına iletilir. Daha sonra TiO_2 içerisinde ilerleyerek dış iletken cam elektrota ulaşır. Dış iletken cama ulaşan bu yüksek enerjili elektron, dış bir devre yardımıyla karşıt elektrota ulaşır. Bu iletim sırasında istenilen iş dış devrede yaptırılır. Karşıt elektrota gelen düşük enerjili elektron redoks elektroliti yardımıyla tekrar boya molekülüne ulaşır [13,14].

2.2. Güneş Pillerinde Boya Olarak Ftalosiyaninler

Boya duyarlı güneş pilleri için, foton miktarının daha fazla bulunduğu kırmızı bölgede absorpsiyon yapan boyar maddelerin kullanılması oldukça önemlidir. Ftalosiyanin bileşikleri, görünür bölgenin sonu ile yakın kırmızı bölgede yüksek molar absorbsiyon katsayılı Q bandına sahip olması ve fotokimyasal ve elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle boya duyarlı güneş pilleri için oldukça uygun ışık toplayıcı malzemelerdir. Fakat, yapıların düzlemsel olması ve sahip oldukları π-elektron sisteminden dolayı genellikle agregasyona uğrama eğilimindedirler. Bu durum, güneş pillerindeki enerji verimliliğini büyük ölçüde azaltmaktadır. Enerji dönüşüm verimlerini artırabilmek için ftalosiyanin bileşiklerinin periferal, periferal olmayan ya da aksiyal konumlarına farklı hacimli grupların bağlanması en önemli sentetik stratejilerden biri olmuştur.

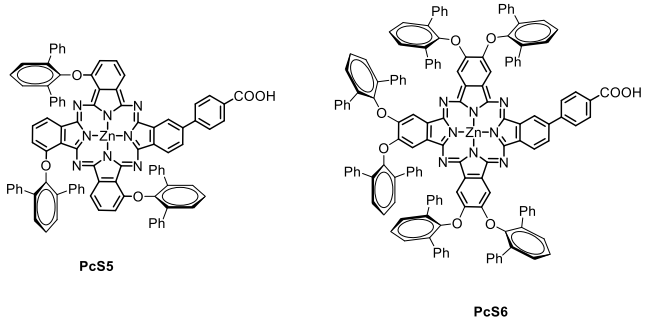
2007 yılından önceki yıllarda boya duyarlı güneş pilleri ile ilgili alanda yapılan çalışmalarda elde edilen enerji verimleri %1'i geçememiştir. **TT1** ve **PCH001** bileşikleri periferal konumlarının üç tanesinde *t*-butil grubu içeren çinko(II) ftalosiyanin bileşikleridir. Bu iki bileşik, iki ayrı grup tarafından 2007 yılında sentezlenerek boya duyarlı güneş pillerindeki verimlilikleri test edilmiştir (Şekil 3). Yapılan çalışmalar sonucunda, **TT1** için %3,51 ve **PCH001** için %3,01'lik enerji dönüşüm verimlilikleri elde edilmiştir [15, 16].

Şekil 3: Tri-tert-butil sübstitüe çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri (**TT1** ve **PCH001**)



2010 yılında Mori ve arkadaşları, periferal ve periferal olmayan konumlara 2,6-difenilfenoksi grubunun bağlı olduğu **PcS5** ve **PcS6** bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 4) [17].

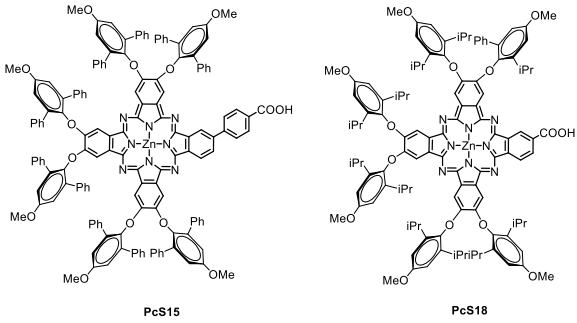
Şekil 4: 2,6-difenilfenoksi sübstitüe çinko(II) ftalosiyaninler bileşikleri (**PcS5** ve **PcS6**)



Bu hacimli gruplar agregasyon oluşumunu oldukça azaltmış ve bunun sonucu olarak enerji dönüşüm verimi %4,6 olarak kaydedilmiştir. Yüksek enerji dönüşüm verimi sağlayan bu molekül üzerine çeşitli grupların eklenmesi ile yeni türevleri sentezlenmiştir.

İt-çek (push-pull) etkisinin artırılmaya çalışıldığı **PcS15** bileşiği, **PcS6** bileşiğindeki periferal konumlardaki fenoksi grubunun 4- konumuna metoksi grubu eklenerek Kimura ve Mori tarafından 2012 yılında sentezlenmiştir [18]. Bu yaklaşımla enerji dönüşüm verimliliği %5,3'e çıkartılmıştır (Kimura vd., 2012). Daha sonra, en yüksek enerji dönüşüm verimin alındığı **PcS15** bileşiğinde, fenoksi halkasına bağlı fenil gruplarının izopropil grupları ile yer değiştirilmesi sonucu **PcS18** bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 5).

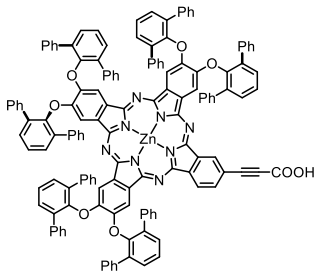
Şekil 5: PcS15 ve **PcS18** bileşikleri



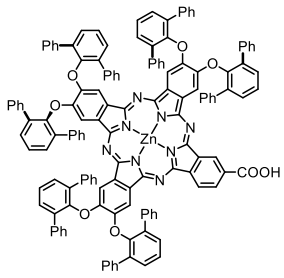
Hacimli grupların yerine daha az hacimli grupların ftalosiyanin bileşiğine bağlanması durumunda agregasyonun artacağı ve enerji verimliliğin düşeceği düşünülmekteydi. Ancak fenil yerine izopropil grupları takıldığında agregasyon eğiliminde bir artmanın olmadığı ve molekülün TiO_2 yüzeyinde daha düzenli ve fazla miktarda adsorblandığı gözlenmiştir. Molekül yapısındaki bu küçük değişiklik enerji dönüşüm veriminin %5,9'a çıkmasına neden olmuştur [19].

Kimura ve ekibinin **PcS15** ve **PcS18** moleküllerinin sentezlerini yaptığı sıralarda, Torres ve arkadaşları **PcS6**'daki ana difenilfenoksi sübstitüentleri koruyarak sadece bağlayıcı grubu değiştirip **TT40** ve **TT58** moleküllerini sentezlemişlerdir (Şekil 6). Bu küçük dokunuşla enerji dönüşüm verimliliği **TT40** için %6,01 ve **TT58** için %5,57 olarak kaydedilmiştir [14, 20]. Bu çalışmalar sonrası moleküler mühendislik kavramı literatürde sıkça kullanılmaya başlamıştır. Sentezleri gerçekleştirilen moleküllerin yapılarının çok benzer olduğu, ancak çok ince dokunuşlarla enerji dönüşüm verimlerinin dramatik bir şekilde arttığı veya azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 6: TT40 ve **TT58** bileşikleri



TT40



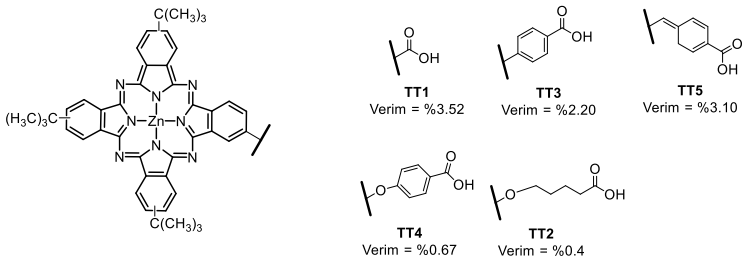
TT58

Yine birçok grubun çalışmalarını yürüttüğü bu alanda, ftalosiyanin molekülünü TiO_2 yüzeyine bağlamak için kullanılan –COOH bağlayıcı grubunun direkt makrosiklik halkaya (ftalosiyanine) bağlı olması veya bir ara bağlayıcı ile (benzen ya da alkin gibi) ftalosiyanin molekülüne bağlanmasının verimlilik üzerine ne gibi bir etkisi olduğu da zaman içerisinde ortaya konmuştur.

Torres ve ekibi özellikle –COOH bağlayıcı grubunun hangi şekilde ftalosiyanin halkasına bağlandığında verimliliğin nasıl değiştiğini ortaya koymak için bir çalışma yapmıştır [21]. Çalışmada, **TT1** iskeleti sabit tutularak –COOH içeren farklı uç gruplar **TT1**'e eklenerek, **TT2**, **TT3**, **TT4** ve **TT5** sentezlenmiştir (Şekil 7). Bu bileşiklerin enerji dönüşüm verimliliği sıralaması **TT1**, %3.52 (-COOH doğrudan ftalosiyanin iskeletine bağlı) > **TT5**, %3.10 (-COOH ile ftalosiyanin iskeleti arasına vinilfenil grubu yerleştirilmiş) > **TT3**, %2.20 (-

COOH ile ftalosiyanin iskeleti arasında fenil grubu yerleştirilmiş) > **TT4**, %0.67 (-COOH ile ftalosiyanin iskeleti arasında fenoksi grubu yerleştirilmiş) > **TT2**, %0.4 (-COOH ile ftalosiyanin iskeleti arasında pentoksi grubu yerleştirilmiş) şeklinde elde edilmiştir.

Şekil 7: TT1 bileşiğine -COOH içeren farklı uç grupların bağlanması ile sentezlenen yeni ftalosiyanin bileşikleri



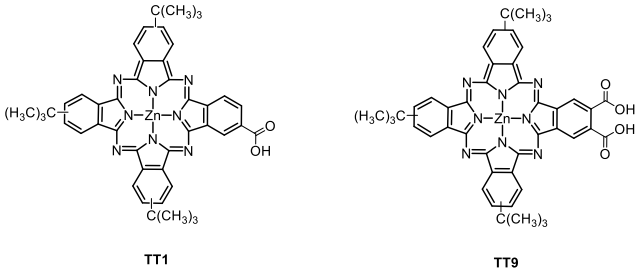
Bu çalışma, -COOH grubunun ftalosiyanin iskeletine bağlanmasında esnek olan ve dönmenin engellenemediği ara bağlayıcıların kullanılması durumunda enerji verimliliğinin oldukça düştüğünü göstermiştir. –COOH grubunun dönmenin olmayacağı şekilde ftalosiyanin iskeletine doğrudan bağlanmasının (**TT1** gibi) ya da dönmenin engellendiği alkin ara bağlayıcısı ile ftalosiyanine bağlanmasının (**TT40** gibi) yüksek enerji dönüşüm verimi için gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. **TT40**, **TT58** ve **Pcs6** moleküllerinin enerji dönüşüm verimliliklerinin birbirine yakın olması, molekülün dönmesinin engellenmesi durumunda, –COOH grubunun ftalosiyanin halkasına doğrudan bağlanmasının ya da –COOH grubunun etinil veya benzen gibi ara bağlayıcı ile ftalosiyanin halkasına daha uzak mesafeden bağlanmasının ftalosiyanin molekülün TiO_2 yüzeyine tutunması üzerine kritik bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur.

Moleküler mühendislik ile Kimura ve arkadaşları **Pcs18** molekülü üzerindeki izopropil grubu yerine n-bütoksit grubu yerleştirilerek **PcS20** molekülünü sentezlenmişlerdir [22]. Bu değişiklik ile agregasyon eğiliminin azaldığı, TiO_2 yüzeyindeki boya molekülleri arasındaki boşluk miktarının küçüldüğü ve bunun sonucu olarak boya adsorpsiyon yoğunluğunun artmış oluğu belirlenmiştir. Bu küçük yapısal değişiklik sonucu, %6,4 ile en yüksek enerji dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Periferal konumlara bağlı grupların değiştirilmesi ile 2007 yılında %3,01 ile başlayan enerji verimliliği dönüşümü 2014 yılına gelindiğinde %6,4'e çıkartılmıştır.

Torres, Kimura, Mori ve Grätzel ekipleri ile yaptıkları çalışmalarda, en yüksek enerji dönüşüm verimlerini moleküllerin bağlayıcı grup olarak –COOH içerdiği

durumlarda almışlardır. Ftalosiyanin iskeletini TiO_2 yüzeyine tutunmasını sağlayan bağlayıcı grubun sayıca ftalosiyanin bileşiğinde çok olmasının enerji dönüşümü verimi üzerine etkisinin olup olmadığını anlamak için de bazı çalışmalar yapılmıştır [23, 24]. 2011 yılında Torres ve arkadaşları bağlayıcı grup sayısının enerji verimliliği üzerine etkisine incelemek için **TT1** molekülünün yapısına ikinci bir –COOH bağlayıcı grubu ekleyerek **TT9** molekülünü sentezlemişler ve sonuçlarını kıyaslamışlardır [23] (Şekil 8).

Şekil 8: Farklı sayıda -COOH birimi içeren ftalosiyanin bileşikleri

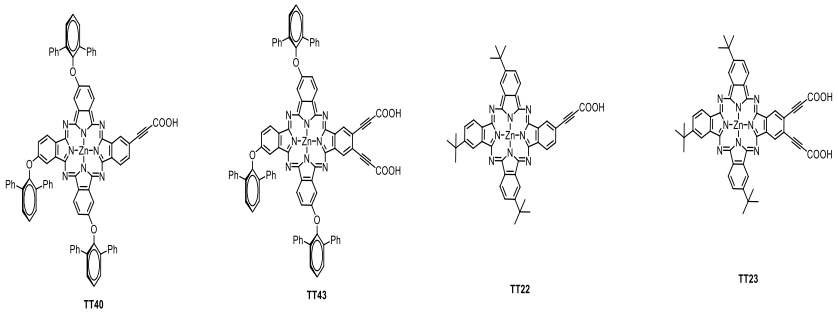


TT1 TT9

İki karboksil grubunun direkt olarak makrosiklik halkaya bağlı olduğu **TT9** molekülünde daha yüksek enerji dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. **TT1**'de verim %3.51 iken **TT9**'da % 4.1'e çıkmıştır. Bu çalışmada bağlayıcı grup olarak kullanılan -COOH sayısının artmasının verimliliği artırdığı gözlenmiş olsa da devamında yapılan çalışmalarda her zaman bu eğilim gözlenememiştir [14]. Fakat, bağlayıcı grup sayısının artmasının, güneş pillerinin kararlılığı üzerine etkisi olduğu ortaya konmuştur. Tek bağlayıcı grup içeren (–COOH) ftalosiyanin bileşiği ile iki bağlayıcı grup içeren ftalosiyanin bileşiğinin 1000 döngüsel ölçümdeki fotokararlılıkları karşılaştırıldığında, iki -COOH uç bağlayıcı grup içeren güneş pilinin daha karalı olduğu ortaya gözlenmiştir.

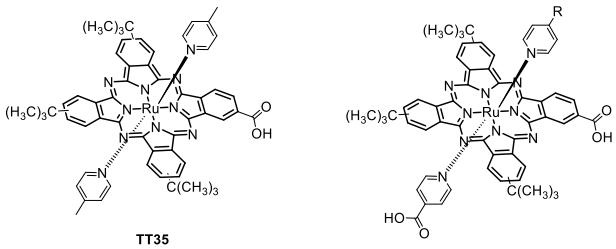
Yapılan başka bir çalışmadan, iki –COOH bağlayıcı grubunun bulunduğu **TT23** ve **TT43** molekülleri ile tek –COOH bağlayıcı ucun bulunduğu **TT22** ve **TT40** enerji dönüşüm verimlilikleri açısından kıyaslandığında, iki –COOH bağlayıcı ucu içeren **TT23** ve **TT43** moleküllerinin enerji dönüşümü verimliliklerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalar ışığı altında, bağlayıcı grup sayısının fazla olmasının verimlilik üzerine etkisi için genel bir eğilim çıkartılamamakla beraber fotokararlılık üzerine olumlu yönde etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [14].

Şekil 9: Farklı sayıda -COOH birimi içeren ftalosiyanin bileşikleri TT22, TT23, TT40 ve TT43



Ftalosiyanin bileşiklerinin aksiyal konumlarına çeşitli ligandlar eklemenin agregasyonu azalttığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Ftalosiyanin bileşiğinin merkezinde Si ,Ge, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ru gibi metallerin bağlanması durumunda aksiyal sübstitüsyon mümkün olmaktadır. Torres ve arkadaşları, aksiyal konumda bulunan piridin üzerinde –COOH bağlayıcı grubunun bulunduğu bir rutenyum ftalosiyanin bileşiği sentezlemişlerdir (Şekil 10). Yapılan ölçümler sonucunda bu bileşiğin herhangi bir fotovoltaik cevap vermediği gözlenmiştir. –COOH bağlayıcı grubunun aksiyal konumlarda bulunduğu durumlarda bir fotovoltaik cevap alınamayınca, –COOH bağlayıcı grubunun ftalosiyanin iskeletinin periferal konumuna bağlayarak **TT1**'in aksiyal ligandlı rutenyum ftalosiyanin **TT35** bileşiği sentezlenmiştir [25].

Şekil 10: -COOH biriminin aksiyal ve periferal konumlarda yer aldığı rutenyum ftalosiyanin bileşikleri

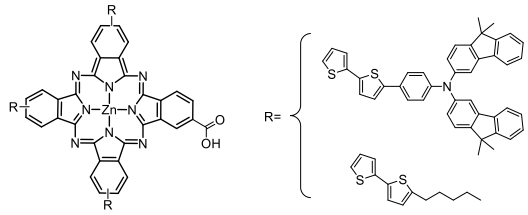


TT35 için enerji dönüşüm verimliliği %1,01 olarak bulunmuştur. Aksiyal ligandların bulunduğu birçok bileşiğin sentezi ve ölçümleri sonrası, ftalosiyanin bileşiğinin TiO_2 yüzeyine paralel olarak düzenlenmesinin düşük verimliliklerle sonuçlandığı ortaya konulmuştur [24].

Güneş ışınlarının %34'ü yakın kırmızı bölgede (1100 nm'ye kadar olan kısım) iken %26'sı görünür bölgeye denk gelmektedir. Moleküler mühendislik, güneş

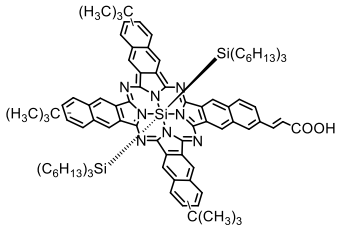
pilleri için sentezledikleri moleküllerin absorpsiyon bantlarının daha uzak kırmızıya kayması için de çalışmalar yapmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin absorpsiyonlarının uzak kırmızıya kaydırılabilmesi için birkaç strateji denenmiştir. İlk olarak, Torres ve arkadaşları ftalosiyanin halkasının periferal konumlarına kromofor gruplar bağlayarak Q bandı absopsiyonunun daha kırmızıya kaymasını sağlamışlardır (Şekil 11). Bu moleküler mühendislik, maksimum absorpsiyon bandının 30 nm kırmızıya kaymasına neden olmuştur. Ayrıca bu kromoforların yapıya eklenmesi ile ftalosiyanin moleküllerinin daha önce boş olan 400-500 nm bölgesinde de ilave bantlar gözlenmiştir. Eklenen kromofor gruplar ile hem kırmızıya kayma sağlanmış hem de hibrit molekülün absorpsiyon penceresi daha genişleyerek 400-500 nm aralığında da ışık toplamaya başlamıştır. Bu yaklaşımla daha çok ışık toplama ve kırmızıya kayma sağlanmış, ancak maksimum absorpsiyon bandının şiddetindeki azalma hibrit molekülün agregasyon eğilimi olduğunu göstermiştir. Bu agregasyon eğiliminin sonucu olarak yapılan ölçümler de düşük enerji dönüşüm verimlilikleri (%3) ortaya koymuştur [26].

Şekil 11: Farklı kromofor grupların bağlı olduğu ftalosiyanin bileşikleri

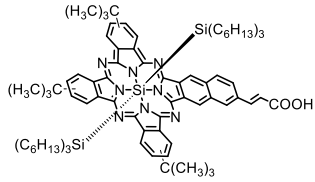


Maksimum absorpsiyonun kırmızıya kaymasını sağlamanın diğer bir yolu, ftalosiyanin iskeletini oluşturan aromatik yapının genişletilmesidir. Naftalosiyaninler veya ansimetrik ftalosiyanilerdeki bir benzen sistemi yerine naftalen sistemin eklenmesi bu yapılara birer örnektir. Bu düşünceden yola çıkarak, Lim ve arkadaşları silisyum benzoftalosiyanin **LGB1** ve silisyum naftalosiyanin **LGB3** bileşiklerini sentezlemişlerdir [27]. Beklendiği gibi **LGB1**'de maksimum absorpsiyonun 786 nm'ye kaydığı gözlenmiştir. Fakat fotovoltaik performansı ancak %1 olabilmiştir. **LBG3** molekülünde ise maksimum absorpsiyonun 750 nm'nin altında gözlenirken toplam verimlilik %4,5 değerine ulaşmıştır.

Şekil 12: Silisyum benzoftalosiyanin LGB1 ve silisyum naftalosiyanin LGB3 bileşikleri



LBG1



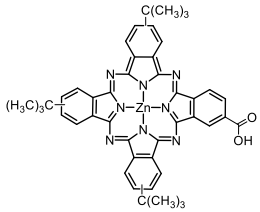
LBG3

LGB3'ün **LGB1**'e kıyasla daha negatif indirgenme ve daha pozitif yüksetgenme potansiyellerine sahip olduğu siklik voltametri ile gösterilmiştir. Bu potansiyel farkı, ışıkla uyarılan elektronun TiO_2'in iletkenlik bandına daha rahat geçmesini ve düşük enerjili elektronun elektrolit üzerinden daha rahat ftalosiyanin molekülene ulaşmasına neden olmaktadır [27].

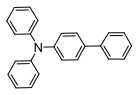
2.3. Güneş Pillerinde Kullanılan Diğer Boyar Maddeler

Ftalosiyanin bileşikleri dışında da çeşitli boyar maddeler güneş hücrelerinde boyar madde olarak kullanılmaktadır ve bunlar üzerine de oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır [28-31]. Yüksek performanslı organik ışık toplayıcıların birçoğu genellikle, donör-akseptör (D-A) veya donör-π köprüsü-akseptör (D-π-A) yapılı bileşiklerdir (Şekil 13). Buraya kadar verilen kısımda tüm ftalosiyanin yapıları donör-akseptör (D-A) sistemlerine uyan tasarımlardır. Bu yapılarda, donör ile akseptör arasındaki elektronik etkileşim, kuvvetli yük-transfer geçişlerinin gözlenmesi ile açıklanmaktadır ki bu elektron transferi için gün ışığından foton toplamak gerekir. Bu foton toplama işlemi sonucu oluşan elektron transferleri de karşımıza enerjinin elektrik şekline dönüşmüş hali olarak ortaya çıkmaktadır.

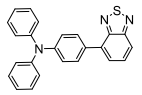
Şekil 13: Donör-akseptör (D-A), donör-π köprüsü (D-π), donör-π köprüsü-akseptör (D-π-A) yapılarına örnekler



TT1
Donör-akseptör
(D-A)



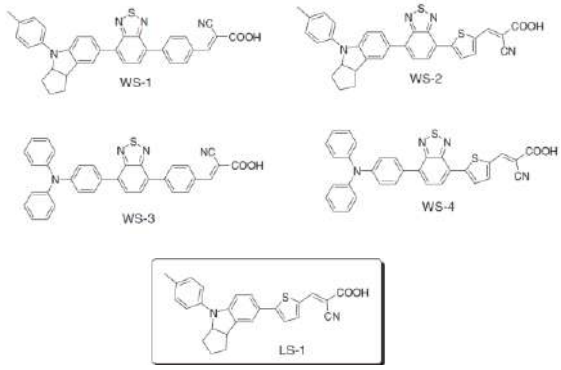
Donör- π grubu



Donör- π grubu-Akseptör
(D- π- A)

2011 yılında, Zhu ve ekibi, donör-π köprüsü-akseptör (D-π-A) yerine donör-akseptör-π köprüsü-akseptör/bağlayıcı (D-A-π-A) sistemli yeni bir moleküler tasarım önerdiler (Şekil 14). Bu tasarım, (D-π-A) sistemindeki-π köprülü bileşenin yanına konjuge elektron çekici yardımcı bir akseptörün eklenmesini içermektedir [29].

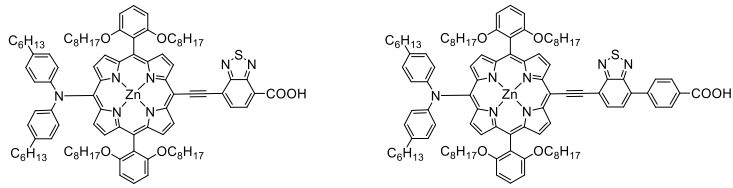
Şekil 14: Donör-akseptör-π köprüsü-akseptör/bağlayıcı (D-A-π-A) sistemli moleküller



Yaptığı çalışmada standart referans boyar madde olarak (D-π-A) sistemindeki **LS-1** ile önerdikleri yeni konsepte uygun olarak (D-A-π-A) sisteminde sentezleri yapılan **WS-1, WS-2, WS-3, WS-4** boyar maddelerini sentezlemişlerdir. **WS** serisinde yardımcı akseptör olarak benzotiyadiazol yapıya eklenmiştir. Bu elektron çekici grubun yapıya eklenmesi ile yeni moleküllerin maksimum absorpsiyonlarının **LS-1**'e göre yaklaşık 100 nm kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Daha geniş bir dalga boyu aralığında ışık toplama kabiliyeti kazandırılmıştır. **LS-1**'e kıyasla daha yüksek enerji dönüşüm verimleri elde edilmiştir. En son ve önemlisi moleküllerin fotokararlılıkları oldukça artmıştır. Bu yeni yaklaşımla, enerji dönüşüm verimleri yaklaşık %5'lerden %10'lara çıkartılmıştır.

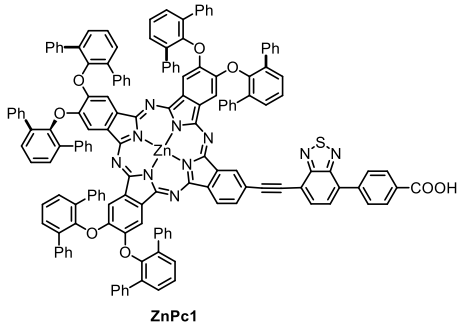
Yella ve arkadaşları 2014 yılında (D-A-π-A) sistemi yaklaşımını porfirin ışık toplayıcılara uyarlayarak şu ana kadar alınan en yüksek enerji dönüşüm verimliliğini **GY50** molekülü (Şekil 15) ile %13 olarak elde etmişlerdir [32]. Bu yüksek verimin yanında, benzotiyadiazol içeren (D-A-π-A) sistemine sahip **GY50** bileşiği, sürekli ışık altında bir döngüde yaklaşık 5000 saatlik bir süre kararlılığını koruyabilmiştir. Günümüze kadar yapılan araştırmalar, (D-A-π-A) sistemine sahip organik ışık toplayıcı moleküllerin daha yüksek enerji verimliliğe ve daha yüksek kararlığa sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 15: GY21 ve **GY50** bileşikleri



GY50 molekülünün D-A-π-A dizilimi ile alınan yüksek enerji verimliliği, benzer bir dizilim sağlandığı takdirde ftalosiyanin bileşikleri ile de alınabilir düşüncesi ile Torres ve ekibi, daha önceki çalışmalarında en yüksek enerji verimliliğini sağlayan TT40 (verimlilik %6,01) molekülünü kullanarak D-A-π-A sisteminde bir organik ışık toplayıcı sentezlediler [33].

Şekil 16: D-A-π-A sistemine sahip ZnPc1 bileşiği



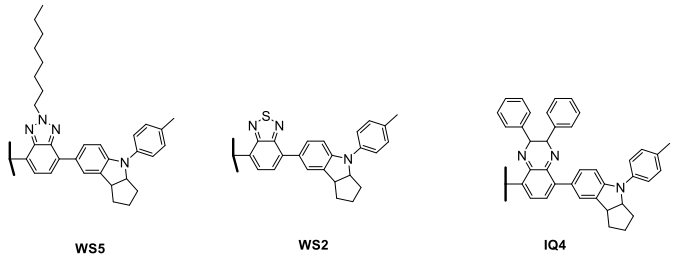
Yeni bileşiğin maksimum absorpsiyon bandının **TT40**'a göre daha kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Yapılan ölçümlerde yeni sentezlenen organik algılayıcının enerji dönüşüm verimliliği %3,3 olarak bulunmuştur. Bunun nedeni olarak da D-A-π-A sistemli ftalosiyanin bileşiğinin LUMO orbitalinin TiO_2'ün iletkenlik bandından daha aşağıda kalması olarak açıklanmıştır. Yine bu çalışmada benzotiyadiazol grubunun ftalosiyanin halkasına bağlanması ile elde edilen **ZnPc1**'in ışık toplama penceresi 550 nm ile 720 nm aralığını kapsayacak şekilde daha da genişlemiştir.

Organik boyar maddelerin yapılarına çeşitli grupların farklı sıralarda bağlanması ile elde edilen bu yeni sistemler, araştırma yapılması gereken daha birçok parametreyi ve olasılığı bilim dünyasının önüne koymuştur. (D-A-π-A) sistemlerinin yüksek enerji verimliliğini sağlanmasıyla, bilim insanları fotokararlılığı ve verimi artıran yardımcı akseptörler üzerinde de araştırmalara

başlamışladır [28]. Özellikle, benzotiyadiazol yerine farklı tip yardımcı akseptörler kullanılarak hem kararlılık hem de organik maddenin LUMO orbitalinin enerji değişimi üzerine çalışmalar başlamıştır.

Zhu ve ekibinin 2011 yılında D-A-π-A sistemlerini ilk ortaya koydukları çalışmalarında [29], indolin halkasına benzotiyadiazol bağlayarak sentezledikleri **WS2** molekülünde yüksek enerji dönüşümü ve kararlılık elde etmişlerdi. Pei ve arkadaşları, kararsız olan fotohassas indolin boyar maddesine yardımcı akseptör olarak 2,3-difenilkinoksalin grubunu ekleyerek **IQ4** yapısını oluşturmuşlardır [34]. **IQ4** ve **WS2** sadece içerdikleri yardımcı akseptör grubu bakımından yapısal farklılık göstermektedir.

Şekil 17: Silisyum benzoftalosiyanin LGB1 ve silisyum naftalosiyanin LGB3 bileşikleri



Yapılan bu çalışma ile yardımcı akseptörün etkileri ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlar, 2,3-difenilkinoksalin içeren **IQ4** organik ışık toplayıcı malzemenin **WS2**'ye göre daha yüksek enerji dönüşüm verimi verdiği (%9,2), fotokararlılığının daha fazla olduğunu ve agregasyona uğramadığı göstermiştir. 2,3-difenilkinoksalin yapısında bulunan iki fenil grubunun farklı yönlenmeler göstermesinden dolayı agregasyonu engellediği tespit edilmiştir. Yardımcı akseptör olarak benzatriazolün kullanıldığı **WS5** yapısında, benzatriazolün sekonder azot atomuna alkil zincirleri takılarak agregasyonun engellenebildiği ortaya konmuştur. Ancak **WS5** yapısının fotokararlılığının **IQ4**'den çok daha az olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur [29, 34]. Yüksek kararlılıklı ve yüksek enerji dönüşüm verimli yeni organik ışık toplayıcı malzemelerin yapımı için, fotokararlılık adına alkil zinciri olmayan fakat agregasyonu da engelleyebilen 2,3- difenilkinoksalin tarzı yardımcı akseptörlerin kullanılması şart gibi görünmektedir.

3.Sonuçlar ve Genel Bakış

Boya duyarlı güneş pillerindeki enerji dönüşüm verimliliğin artırılması yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisinin günlük hayattaki

kullanımının artması için oldukça önemlidir. Bunun için yapılan çalışmalar sonucunda enerji verimliliği yıllar içinde %1'lerden %13'lere kadar gelmiştir. Işığı toplayabilme kapasitesi, elektrokimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, moleküler düzenlenme kabiliyetinin yüksek olması ve ihtiyaca yönelik olarak istenilen şekilde boyar maddenin yapısının değiştirilebilmesi anlamında ftalosiyanin bileşikleri boya duyarlı güneş pilleri uygulamaları için mükemmel adaylar olarak öne çıkmaktadır. Ftalosiyanin bileşiklerinin periferal, periferal olmayan ve aksiyal gibi bağlanma konumlarına farklı sübstitüentlerin bağlanması ile çok farklı özellikler sergileyebilen yeni ftalosiyanin bileşiklerin sentezi mümkündür. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, moleküler mühendislik ile molekülde gerçekleştirilen küçük değişikliklerin enerji verimliliği üzerinde meydana getirdiği büyük etkiler dikkatle takip edilerek ve istenilen özelliklere sahip ftalosiyanin bileşiklerine ulaşmak için moleküler mühendislik yaklaşımlarına ait uygulamalar artırılmalıdır.

4.Kaynakça

1- Byrne, G. T., Linstead, R.P., Lowe, A. R. (1934). Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide. *J. Chem. Soc.* 1017.

2- Dent, C.E., Linstead, R.P. (1934). Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines. *J. Chem. Soc.* 1027.

3- Barrett, P.A., Dent, C.E., Linstead, R.P. (1936). Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives. *J. Chem. Soc.* 1719.

4- Bonnett, R. (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.* 24 (1), 19-33.

5- Torre, G., Vázquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T. (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chem. Rev.* 104 (9), 3723-3750.

6- Torre, G., Claessens, C. G., Torres, T. (2007). Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. *Chem. Commun*. 20, 2000-2015.

7- Makhseed, S., Machacek, M., Alfadly, W., Tuhl, A., Vinodh, M., et al. (2013). Water-soluble non-aggregating zinc phthalocyanine and in vitro studies for photodynamic therapy. *Chem. Commun*. 49(95), 11149-11151.

8- Ramos, F.J., Ince, M., Urbani, M., Abate, A., Gratzel, M. (2015). Non-aggregated Zn(II)octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells. *Dalton Trans*. 44(23). 10847-10581.

9- Lyubimtsev, A., Igbal, Z., Crucius, G., Syrbu, S., Traymovich, E.S., et al. (2011). Aggregation behavior and UV-vis spectra of tetra- and octaglycosylated zinc phthalocyanines. *J. Porphy. Phthal*. 15(1), 39-46.

10- Li, Y., Lu, P. F., Yan, X. Z., Jin, L., Peng, Z. H. (2013). Non-aggregated hyperbranched phthalocyanines: single molecular nanostructures for efficient semi-opaque photovoltaics. *RSC Adv.* 3(2), 545-558.

11- Gök, Y., Gök, H. Z., Karayiğit, İ. Ü. (2018). Synthesis, characterization and aggregation properties of non-peripherally (1*R*,2*R*)-1,2-di(naphthalen-1-yl)ethane-1,2-diol substituted optically active zinc phthalocyanine and its catalytic application in enantioselective ethylation of aldehydes. *J. Organomet. Chem.* 873, 43-49.

12- Grundke, C., Silva, R. C., Kitzmann, W. R., Heinze, K., Oliveira, K. T. De. (2022). Photochemical α - Aminonitrile Synthesis Using Zn-Phthalocyanines as Near-Infrared Photocatalysts. *J. Org. Chem.* 87 (9), 5630–5642.

13- Waltera, M. G., Rudineb, A. B., Wamser, C. C. (2010). Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 14, 760–792.
14- Ragoussi M.-E., Cid, J.-J., Yum, J.-H., Torre G., Censo, D. D., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T. (2012). Carboxyethynyl Anchoring Ligands: A Means to Improving the Efficiency of Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed*. 51, 4375 –4378.
15- Cid, J.-J., Yum, J.-H., Jang, S.-R., Nazeeruddin, M. K., Ferrero, E. M., Palomares, E., Ko, J., Grätzel, M., Torres, T. (2007). Molecular Cosensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem.* 119, 8510 –8514.
16- Reddy P. Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H. J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Lakshmikantam, M., Yum, J.-H., Kalyanasundaram K., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. (2007). Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO2 Films by a Near-IRAbsorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 373 –376.
17- Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M., Taya, M., (2010) Enhancement of Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency for Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells by 3D Molecular Structuralization. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 4054–4055.
18- Kimura, M., Nomoto, H., Masaki, N., Mori, S. (2012). Dye Molecules for Simple Co-Sensitization Process: Fabrication of Mixed-Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem.* 124, 4447 –4450.
19- Kimura, M., Nomoto, H., Suzuki, H., Ikeuchi, T., Matsuzaki, H., Murakami, T. N., Furube, A., Masaki, N., Griffith, M. J., Mori, S. (2013). Molecular Design Rule of Phthalocyanine Dyes for Highly Efficient Near-IR Performance in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Eur. J.* 19, 7496 – 7502.
20- Ragoussi M.-E., Yum, J.-H., Chandiran, A. K., İnce, M., Torre G., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T. (2014). Sterically Hindered Phthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of the Distance between the Aromatic Core and the Anchoring Group. *ChemPhysChem.* 15, 1033 – 1036.
21- Iglesias, M. G., Cid, J-J., Yum, J.-H., Forneli, A., Vazquez, P., Nazeeruddin, M. K., Palomares, E., Grätzel, M., Torres, T. (2011). Increasing the efficiency of zinc-phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand. *Energy Environ. Sci.,* 4, 189–194.
22- Ikeuchi T., Nomoto, H., Masaki, N., Griffith, M. J., Mori, S. Kimura, M. (2014). Molecular engineering of zinc phthalocyanine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* 50, 1941—1943.

23- Iglesias, M. G., Yum, J.-H., Humphry-Baker R., Zakeeruddin, S. M., Pechy, P., Vazquez, P., Palomares, E., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T. (2011). Effect of anchoring groups in zinc phthalocyanine on the dye-sensitized solar cell performance and stability. *Chem. Sci.,* 2, 1145–1150.

24- Gomis, L. M., Fernandez-Lazaro, F., Sastre-Santos, A., (2014). Advances in phthalocyanine-sensitized solar cells (PcSSCs). *J. Mater. Chem. A.* 2, 15672–15682.

25- Morandeira, A., Lopez-Duarte, I., O'Regan, B., Martinez-Diaz, M. V., Forneli, A., Palomares, E., Torres, T., Durrant, J. R. (2009). Ru(II)-phthalocyanine sensitized solar cells: the influence of co-adsorbents upon interfacial electron transfer kinetics. *J. Mater. Chem.,* 19, 5016–5026.

26- İnce, M., Cardinali, F., J. –H., Martinez-Diaz, M. V.,] Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., Torres, T. (2012). Convergent Synthesis of Near-Infrared Absorbing, "Push–Pull",Bisthiophene-Substituted, Zinc(II) Phthalocyanines and their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Eur. J.* 18, 6343 – 6348.

27- Lim, B., Margulis, G. Y., Yum, J.-H. Unger, E. L., Hardin, B. E., Grätzel, M., McGehee, M. D., Sellinger; A. (2013). Silicon-Naphthalo/Phthalocyanine-Hybrid Sensitizer for Efficient Red Response in Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.,* 15(4), 784-787.

28- Wu, Y., Zhu, W.-H., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2015). Insight into D−A−π−A Structured Sensitizers: A Promising Route to Highly Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 9307−9318.

29- Zhu, W., Wu, Y., Wang, S., Li, W., Li, X., Chen, J., Wang, Z.-S., Tian, H. (2011). Organic D-A-π-A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response. *Adv. Funct. Mater.* 21, 756–763.

30- Chang, D. W., Lee, H. J., Kim, J. H., Park, S. Y., Park, S.-M., Dai, L. Baek, J.-B. (2011). Novel Quinoxaline-Base Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.,* 13(15), 3880-3883.

31- Katono, M., Wielopolski, M., Marszalek, M., Bessho ,T., Moser, J.-E., Baker, R. H., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., (2014). Effect of Extended π-Conjugation of the Donor Structure of Organic D−A−π−A Dyes on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C,* 118, 16486−16493.

32- Yella, A., Mai, C.-L., Zakeeruddin S. M., Chang, S.-N., Hsieh C.-H., Yeh, C.-Y., Grätzel, M. (2014). Molecular Engineering of Push–Pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: The Role of Benzene Spacers. *Angew. Chem.* 126, 3017 –3021.
33- İnce M., Yum, J.-H., Kim, Y., Mathew, S. Grätzel, M., Torres, T., Nazeeruddin, M. K., (2014). Molecular Engineering of Phthalocyanine Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C,* 118, 17166−17170.
34- Pei, K., Wu, Y., Islam, A., Zhang, Q., Han, L., Tian, H., Zhu, W. (2013). Constructing High-Efficiency D−A−π−A-Featured Solar Cell Sensitizers: a Promising Building Block of 2,3-Diphenylquinoxaline for Antiaggregation and Photostability. *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 4986−4995.

Mikrobiyal Kökenli Biyoplastikler (PHB, Poli-β-hidroksibütirat)

Hatice ÖĞÜTCÜ

Prof. Dr. Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Tarla Bitkileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye
ORCID:https://orcid.org/0000-0001-7100-9318
Sorumlu Yazar: Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Tarla Bitkileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye

1. Biyoplastikler ve Genel Özellikleri

Biyolojik kökene sahip polimerlerden veya yenilenebilir özellikteki karbon kaynakları kullanılarak elde edilen plastikler olarak da tanımlanan biyoplastikler; hayvanlar, bitkiler, mantarlar, algler veya bakteriler gibi farklı organizmalar tarafından üretilen biyolojik kökenli materyallerdir (Luengo ve ark., 2003; Rajendran ve ark., 2012). Biyomateryaller; biyoteknolojik yöntemler kullanılarak farklı organizmalar tarafından sentezlenen, konvensiyonel sentetik ürünlerle karşılaştırıldığında çok sayıda organizma tarafından kolay bir şekilde asimilasyona uğrayan doğal ürünlerdir. Ayrıca biyo-uyumlu özellik taşıdıklarından organizmalarda toksik etkiye neden olmazlar. Bu özelliklere sahip oldukları için biyoplastikler; farklı besin maddeleri ve ortamlarda geliştirilebilen geniş bir yelpazede bulunan mikroorganizma türlerinin üretebildiği biyomateryallerin bir formu olarak da bilinir (Vroman ve Tighzert, 2009).

Mikrobiyal kökene sahip olan plastikler; orijinleri, monomer yapıları, monomer sayıları gibi çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı gruplara ayrılmaktadır (Luengo ve ark., 2003; Türkoğlu, 2009) (Tablo 1.).

Tablo 1. Farklı Kriterler Temel Alınarak Mikrobiyal Biyoplastiklerin Sınıflandırılması

GRUP	ALT GRUP
Biyosentetik Köken	***Doğal biyoplastikler:*** Mikroorganizmalar tarafından genel metabolitlerden üretilirler (örneğin; PHB'lar ve alifatik PHA'lar)
	Yarı sentetik biyoplastikler: Mikroorganizmalar tarafından sentezlenemeyen bazı öncül maddelerin besiyerine eklenmesiyle üretilenler (ör; aromatik monomerler içeren PHA'lar)
	Sentetik biyoplastikler: Sadece kimyasal metodlarla sentezlenebilen doğal olanlara benzeyen polyesterler (örneğin; sentetik termoplastik polimerler)
Monomerlerin kimyasal yapısı	***Alifatik yağ asiti bulunduran biyoplastikler:*** Doymuş veya doymamış (çift ya da üç bağ içeren) monomerler; düz veya dallanmış monomerler
	Aromatik yağ asiti bulunduran biyoplastikler
	Hem alifatik hem de aromatik yağ asitlerini içeren biyoplastikler
	Değişik bileşikler bulunduran biyoplastikler (örneğin; poli-γ-glutamik asit, poli-β-L-malik asit, poliglikolik asit)
Monomer Büyüklüğü	***Kısa zincirli yapıdaki biyoplastikler*** (örneğin; 3-5 karbon atomu içeren PHA'lar)
	Orta zincir uzunluğundaki biyoplastikler (örneğin; 6-14 karbon atomu içeren PHA'lar)
	Uzun zincir yapısındaki biyoplastikler (örneğin; 14 karbon atomundan fazla karbon atomu içeren PHA'lar)

Polyesterdeki monomer içeriği	***Homopolimerik yapıdaki biyoplastikler:*** Biyoplastikte tek bir monomer içeren
	Heteropolimerik yapıdaki biyoplastik (kopolimer): Biyoplastikte birden fazla monomer içerenler

(Türkoğlu, 2009)

2. PHB (Poli-β-hidroksibütirat)'nin Tarihçesi

Mikroskobun mikrobiyoloji alanında kullanılmaya başlamasıyla birlikte bazı bakteri hücrelerinde küçük "yağ damlacıkları"nın görüldüğü belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda ise *Rhizobium* bakterilerinin içerisinde görülen bu yağ damlacıklarının bitkilerdeki nodül yapılarından izole edilen bakteroid adı verilen oluşumlarda da yeraldığı görülmüş ve bunların "ışığı kıran granüller" olduğu tespit edilmiştir. mikrobiyologların çoğunluğu, bakterilerdeki bu lipofilik özellikyeki granülleri daha önceden tanımlamışlar ancak bunların yapılarını ilk kez lemoigne 1923 yılında detaylı bir şekilde tanımlamıştır (Lee, 1996; Türkoğlu, 2009). Araştırmacı çalışmasında, *B. subtilis* kültürlerini distile su ile otolize uğrattığında, pH'nın bilinmeyen bir asit oluşumu ile azaldığını belirlemiştir. Belirlenen bu asit yapıdaki bileşiğin, diabetlilerde görülen ürin yapısındaki β-hidroksibütirik asite benzediği sonraki dönemlerde bildirilmiştir (Anderson ve Dawes, 1990; Türkoğlu, 2009).

Daha sonraki yıllarda PHB ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Macrae ve Wilkinson 1958'de *Bacillus* spp.'de PHB sentezi ve parçalanmasında rol oynayan hücre içi şartları ve mekanizmasını araştırmışlardır (Mercan ve Beyatlı, 2004; Türkoğlu, 2009). Daha sonra ise yapılan çalışmalarda, *Bacillus megaterium*'un otoliz edilmesi sırasında β-hidroksibütirik asit monomerlerinin meydana geldiği ve bu maddenin kaynağının ise poli-β-hidroksibütirik asit olduğunun tespit edildiği bildirilmiştir (Lee, 1996; Türkoğlu, 2009).

PHB'nin endüstriyel olarak üretimiyle ilgili çalışmalar 1960'lı yıllarda başlamış ancak bu yollarla üretimi 1970'li yıllarda yapılmıştır. Imperial Kimya Endüstrisi (ICI Ltd.) Şirketi 1982 yılında PHB'yi *Alcaligenes* cinsine ait bakterilerden endüstriyel boyutta üretip patentini BIOPOL® ismiyle tescillemiştir (Madison ve Huisman, 1999; Dinigüzel, 2007). Ticari anlamda ilk PHB, Almanya'da bulunan Wella kozmetik şirketinin ürettikleri şampuanların şişelerinin imalatında kullanılmıştır (Dinigüzel, 2007). Biopol, dirençli bir kristal yapı içermekte olup monomer veya polimer birimlerine bağlı, elastik kauçuk yapılara benzer özellik göstermektedir (Özdemir, 2012).

Alcaligenes eutrophus türünden 1988 yılında 3- ve 4-hidroksibütirat'ın yeni kopolimerleri üretilmiş ve daha sonra Page tarafından 1995'de yapılan çalışmada PHA'ların aerobik ve anaerobik ortamlarda biyoparçalanabilir olduğunu

bildirmiştir. Sonraki aşamada ise Lee 1996 yılında PHA'nın bakterilerde 80 farklı yapısını aydınlatmış ve en çok PHB ve PHV formunun olduğunu belirtmiştir (Aydoğmuş, 2011).

İlerleyen yıllarda PHB ile yapılan araştırmalar; *Pseudomonas* spp., *Azotobacter* spp., *Hydrogenomonas* spp., *Chromatium* spp., *Bacillus* spp., ile sürdürülmüştür. Moleküler ağırlıkları, fiziksel ve kimyasal özellikleri, ektraksiyonmetodları, metabolik yolakları, iç ve dış parçalanması gibi özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır (Yılmaz ve Beyatlı, 2003)

3. PHB (Poli-β-hidroksibütirat) ve Genel Özellikleri

Kısa zincir yapısında β-hidroksi yağ asitlerinden meydana gelen PHB; depo granül yapısında sentezlenerek biriktirilir. Bu granül yapı membranla çevrilmiş, tekrarlı hidrofobik özelliğe sahip birimlerden meydana gelmiştir (Aydoğmuş, 2011).

Mikroorganizmaların çoğunluğu biyoplastikleri uygun olmayan üreme şartlarında sentezlenmektedir. Azot, oksijen ve esansiyel elementler (N, P, S, Mg, K, Fe vb.) gibi besin maddelerin sınırlı oranda karbon kaynağı miktarının ise yüksek olduğu şartlarda PHB'nin yoğun olarak üretildiği bildirilmektedir (Jafarı Baranı, 2014).

PHB'nin $(C_4H_6O_2)_n$olarak genel formüle edilmekte ve (n) değeri 35.000 kadar olabilmekte ve polimerin yapısında metil gruplarının yanısıra karbonil oksijen bulunmaktadır (Madison ve Huisman, 1999; Tamdoğan, 2008).

PHB'nin moleküler ağırlığı incelendiğinde 60.000-2.000.000 Da arasında olduğu bildirilmekte ve bu ağırlığın bakterinin türüne, büyüme şartlarına, hücrenin yaşam sürecine göre farklılık gösterebileceği belirtilmektedir (Braunegg ve ark., 1998; Dinigüzel, 2007). Ayrıca organik çözücüler aracılığıyla hücreden ayrıştırıldıklarında kristal özelliğindeki polimer yapının hücre içinde sıvı formda, dışında ise katı yapıda olduğu tespit edilmiştir (Dave ve ark., 1996; Dinigüzel, 2007).

PHB, bakterilerde faz-kontrast yada elektron mikroskop ile incelendiğinde çoğunlukla küresel,100- 800 nm çapında ve 2-4 nm kalınlığa sahip ünit olmayan bir zarla çevrili olduğu belirtilmiştir. Yine bu granüller incelendiğinde ise; %98'inin PHB ve %2'sinin ise protein içeriğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. *B. cereus*'tan elde edilen PHB granüllerinin %50'i merkezi çekirdekte ve çekirdeğin dış kısmından da tekrar bir zarla çevrildiği belirtilmektedir. 10-15 nm uzunluğunda polimerik PHB'nin granüllerden oluştuğu ve bu granüllerden her birisinin fibril yapısında olduğu araştırmalar sonucunda belirlenmiştir (Anderson ve Dawes, 1990; Mercan, 2002). Yukarıda belirtilen bilgilere ilave olarak; doğal yollar kullanılarak bakterilerden PHB granüllerinin elde edilmesi aşamasında çeşitli zorluklar yaşanmasından dolayı PHB'nin sentezinin fiziksel mekanizmasının tam olarak aydınlatılamadığı

bildirilmiştir. Ancak yüksek kristallenme yüzdesi (%80) PHB'nin fibriler yapıda olduğunun kesin kanıtı olarak araştırıcılar tarafından ileri sürülmektedir (Mercan, 2002).

PHB'nin yapısı incelendiğinde; petrol kökenli polipropilene benzer özelliklere sahip optikçe aktif D-(-)3-hidroksibütirik asitin polimeri olup yan zincirinde bir metil grubu bulundurmaktadır Ayrıca yoğun kristal yapıda ve D-(-) konfigürasyonunda olan asimetrik konumdaki karbon atomu içerdiğinden dolayı %100 stereospesifiktir. Katı - kırılgan yapıdaki PHB kopolimerlerinin erime sıcaklığı 157-188 ºC olup bu sıcaklık polimerin termal olarak ayrışma gösterdiği sıcaklığa yakın bir özelliktedir (Lafferty ve ark., 1988; Türkoğlu, 2009).

PHB, sağ el kuralına göre iki katlı kıvrılmış heliks halinde bir yapıya ship olup ipliklerden herbiri 0.596 nm'de bir tekrarlanır. PHB ve polipropilenin konfigürasyonu ve kaynama noktaları birbirine yakın olduğundan yapısal olarak da benzemektedir. Aynı zamanda biyouygunluk ve biyodönüşüm vb. önemli özellikler taşıdıklarından aynı derecelerde kristalleşme gösterirler ancak kimyasal özellikleri farklıdır. İlaveten PHB UV ışığına daha dirençli yapıda, propilen kıyaslandığında ondan daha sertlikte ve kırılgan özelliktedir (Mercan, 2002).

PHB birikimi ve büyüme arasında oldukça sıkı bir ilişkinin olduğu yapılan araştırmalar sonucunda belirlenmiştir. PHB birikiminin bakteri gelişiminin logaritmik üreme safhasında yüksek değerlere ulaştığı, logaritmik üremenin geç-duraklamanın da erken safhasında maksimum seviyelerde

gözlemlendiği bildirilmiştir. Yine büyüme safhası sırasında bölünmeyen hücrelerde de PHB'nin yüksek miktarlarda sentezlenebildiği belirtilmektedir (Dinigüzel, 2007). Yapısında spor bulunduran bakterilerde PHB sentezinin spor oluşumundan önceki aşamada gerçekleştiği ve bunun enerji kaynağı olarak sporulasyonun meydana gelmesinde kullanıldığı araştırmalar sonucunda tespit edilmiştir (Benoit ve ark., 1990; Dinigüzel, 2007).

4. PHB'nin Biyosentezi

Moleküler genetik çalışmalarının tarihçesi incelendiğinde 1987'den günümüze kadar PHB'nin metabolizması, biyokimyası ve fizyolojisinin aydınlatılması amacıyla çok sayıda araştırma yapılmıştır. PHA'lar içerisinde en detaylı olarak PHB karakterize edilmiş intraselüler sentez aşamasında oluşan ara ürünler ve basamaklar *B. megaterium'*da ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Glukozun substrat olarak kullanıldığı ve son basamakta PHB'nin üretildiği metabolik yolun ara basamaklarında asetat, asetoasetat β-hidroksibütirat ve pirüvat'ın üretildiği bildirilmiştir (Ali, 2002; Türkoğlu, 2009).

PHB'nin biyosentezi aşamasında görev yapan genlerin kromozomların üzerinde veya plazmidlerin DNA'sında bulunduğu belirtilmektedir (Yılmaz ve Beyatlı, 2003;

Uruç, 2006). *Ralstonia eutropha'*da PHB biyosentezinde görev yapan genlerin (pha CBA) üç proteini şifrelediği bildirilmiş olup bunlar PhaA (β-ketotiolaz), PhaB (NADPH-oksidoredüktaz) ve PhaC (PHB polimeraz/sentaz)'dır. Bunlarla gerçekleştirilen PHB sentezinde asetil CoA'nın TCA döngüsünde ve PHB metabolik yolaklarındaki büyüme şartlarıyla bağlantılı olduğu ortama ilave edilen NADPH'nın, PHB ve onun kopolimerlerinin üretiminin arttırılmasında görevli olduğu belirtilmektedir (Uruç, 2006).

PHB'nin biyosentezi üç farklı enzim tarafından katalizlenmektedir. 1. reaksiyon; 2 tane Asetil-CoA molekülünün, β-ketoaçil CoA tiolazın katalizlediği Asetoasetil CoA molekülüne dönüştürülmesidir. 2. reaksiyon; Asetoasetil CoA'nın NADPH'ye bağlı bir Asetoasetil CoA dehidrogenaz katalizörlüğünde, R-3 Hidroksibütiril CoA molekülüne indirgendiği reaksiyondur. 3. reaksiyon ise; R-3 Hidroksibütiril CoA monomerlerinin PHB sentazın katalizörlüğünde, PHB polimerini oluşturmasıdır (Tamdoğan, 2008).

Literatür incelendiğinde bakterilerinin çoğunun ara bileşik olarak PHB sentezinde asetat sentezlediği bildirilmektedir. *B. megaterium* ve *Rhodospirillum rubrum'*da PHB sentez aşamaları incelenmiş ve besiyerine ^{14}C-β-hidroksibütiril-CoA eklendiğinde asetatın ara ürün olarak yoğun bir miktarda oluştuğu belirtilmiştir (Anderson ve Dawes, 1990; Mercan, 2002).

5. PHB'nin Yenilenebilme ve Biyoparçalanabilme Özelliği

PHB'nin önemli avantajlarından birisi de herhangi bir toksisite oluşturmayan ürün meydana getirmeden doğada tamamen birkaç aydan bir kaç yıla kadar devam eden bir süreçte tam olarak parçalanabilme özelliğinde olmasıdır. Ayrıca anaerobik şartlarda PHB'nin parçalanma ürünü metan iken aerobik şartlardaki parçalanma ürünleri CO_2 ve H_2O'dur Bu parçalanma sürecinde biyolojik faktörler olarak bakteriler, mantarlar ve yüksek yapılı organizmalar; kimyasal faktörler olarak hidroliz ve oksidasyon reaksiyonları; fiziksel faktörler olarak ise nem, güneş ışığı ve mekanik aşınmanın rol oynadığı bildirilmiştir (Uruç, 2006).

PHB, biyobozunur özelliğe sahip olduğundan tek kullanımlık eşyaların üretiminde önemli bir avantaj sağlamaktadır. Funguslar bakteriler ve algler PHB ile onun kopolimerleri yapısındaki bileşikleri sınırlı şartlarda tam olarak karbondioksit ve enerjiye dönüştürerek parçalamaktadır (Tamdoğan, 2008). PHB'nin parçalanması sırasında gereken zaman ve biyoparçalanma miktarının; kalınlığa, yüzeyin özelliklerine, sıcaklık ve çevrenin mikrobiyal florası gibi faktörlere bağlı olarak değişebildiği bildirilmektedir (Tamdoğan, 2008).

Toprakta yeralan PHB'leri aerobik veya anaerobik yolla parçalama özelliğinde olan bakterilere ilave olarak funguslar da bu ayrıştırmada görev yapmaktadır.

Bunların; toprakta, kompost içeriğinde, aerobik çevreler, anaerobik yapıdaki bataklık ortamları, deniz-göllerin su içeriği ve hava vb. değişik özellikteki ortamlarda bulundukları aynı zamanda kolay bir şekilde izolasyonu yapılabildiği için bu habitatlarda parçalanabildiği tespit edilmiştir. Toprakta gerçekleşen parçalanma sırasında Gr(+) ve Gr(-) bakterilerin, streptomisetlerin ve küf mantarlarının rol oynadığı çok sayıdaki araştırmada bildirilmiştir (Jafarı Baranı, 2014).

İlk olarak Chowdhury 1963 yılında yaptığı çalışmada; *Streptomyces*, *Pseudomanas* ve *Bacillus* cinslerine ait bakterilerin PHB'yi parçalayabildiklerini tespit etmiştir. Daha sonra; toprak içeriğinden *Acidovorax facilis*, *Aspergillus fumigatus* ve *Pseudomonas lemoignei*; aktif yapıdaki çamurdan *Alcaligenes faecalis* ve *P. fluorescens*; anaerobik çamur yapısından *Hyobacter delafieldii*; deniz suyu içeriğinden *Comamonas testosteroni*; göl suyu içeriğinden *P. stutzeri* gibi bu özelliğe sahip bir çok bakteri ve fungus türünün izole edildiği belirtilmiştir (Türkoğlu, 2009).

PHB'nin, karbon ve enerji kaynağı olarak bakteriler tarafından kullanılabilmesi için depolimerize formda olması gerekmektedir. Ayrıca depolimerizasyondan sonra meydana gelen 3-hidroksibütirik asiti birçok organizma tarafından kullanabileceği belirtilmiştir (Ediz ve Beyatlı, 2005).

PHB'nin depolimerize olması sırasında hücre içi veya hücre dışı olmak üzere 2 grup enzim görev yapmaktadır. Hücre içi enzim grubu, *B. megaterium* ve *A. eutrophus* türlerinde belirlenmiştir (Yılmaz ve Beyatlı, 2003). Hücre içindeki parçalanma olayı PHA depolimeraz enzimi tarafından PHB'nın hidrolize edilmesiyle başlarken hücre dışı parçalanma depolimeraz ile katalize edilmektedir. Bu yolda görev yapan enzimlerin aktivite göstermeleri; polimerin yapısına, kristalin yada amorf yapısına, kullanılan örnek yapısına ve çevre şartlarına göre farklılık gösterebildiği bildirilmiştir (Tamdoğan, 2008).

PHB'nin en önemli avantajlarından birisi de üretiminde yenilebilir kaynakların kullanılmasıdır. PHB'nin fermentasyon yoluyla sentezlenmesi sırasında şeker ve yağ asiti içeriğine sahip tarımsal atık ürünler enerji ve karbon kaynağını oluşturmakta bunlar PHB'ye dönüştükten sonraki aşamada ayrışma ürünlerinin CO_2ve H_2O olduğu belirtilmektedir (Özdemir, 2012).

6. PHB'nin Kullanım Alanları

Endüstriyel yöntemler kullanılarak üretilen termobiyoplastikler polietilenle kıyaslandığında ondan 4 kat (20 kg/m) daha sert bir yapıda olduğu tespit edilmiştir. PHB ile poliaromatik hidrokarbon kökene sahip polipropilenin fiziksel yapıları karşılaştırıldığında; PHB'nin kristal yapısının ve özgül ağırlığının fazla olması, UV ışınlarına dirençli olması gibi özelliklerinden dolayı üretiminde önemli bir avantaj sağladığı bildirilmiştir (Bluhm ve ark., 1998; Mercan ve Beyatlı, 2004). PHB'nin doğada tam olarak parçalanması ve çevresel kirlilik oluşturmadığından PHB/V

yapısındaki polimerler veya bunların farklı polimerlerle yapılan karışımlarının kullanımı yaygınlaşmıştır (Mercan ve Beyatlı, 2004).

Klasik yöntemler kullanılarak üretimi yapılan plastiklerin yıllık üretim oranı %5 iken biyoplastik üretim oranının %30 olduğu belirtilmektedir. PHB'nin üretim ve tüketim oranları karşılaştırıldığında yinede üretimin talebi karşılamada yetersiz olduğu bildirilmiştir (Dut, 2015).

6.1.Veteriner Hekimlikte Kullanımı

PHB'den veterinerlikte ilaçların kontrollü salınımını alanında faydalanılmaktadır. Genellikle sığır rumeninde oldukça fazla oranda parçalanması özelliğinden yola çıkılarak bunlarda yapılan bir araştırmada, hayvanlarda kurt oluşmasını önlemek amacıyla 1yıl boyunca antihelmitik yapıdaki PHB kapsüllerinin kullanımı incelenmiştir. Hayvansal dokularda toksik etki göstermediğinden, vücutta absorbe olma özelliğine sahip olan protez alet ve cerrahide kullanılan dikiş ipliklerinin üretilmesinde PHB'nin hammadde olarak kullanılmasıyla ilgili bilim insanları yoğun olarak araştırma yapmaktadır (Uruç, 2006).

6.2. Ziraat Alanında Kullanımı

PHB, toprakta biyoparçalanabilir özelliğe sahip olduğundan film yapısındaki kaplamaların oluşturulmasının yanında tohumların kapsül şeklinde kaplanmasında, fideler taşınırken onların dış etkilerden korunmasında, gübre veya pestisit gibi materyellerin kontrol edilerek ağır ağır salınımını sağlanması amacıyla plastik kılıf formunda kullanıllanımının olduğu belirtilmektedir (Holmes, 1985; Türkoğlu, 2009). Aynı zamanda bitkisel üretim esnasında tohumların zararlı organizmalardan korunması amacıyla kullanıldığıbildirilmektedir. Bu özelliği kullanılarak kış mevsiminde, buğday bitkisinin toprakta bulunan zararlı organizmalardan korunabilmesini sağlamak için insektisitler PHB granüllerinin içine immobilize edilerek sonbahar mevsiminde bu bitkiyle beraber toprağa ekilmektedir. Toprakta bulunan bakterilerin PHB granülünde kolonizasyonu başlar ve 1 haftalık inkübasyondan sonra PHB insektisidi yavaş yavaş serbest bırakır. Hem bitkinin hemde mikroorganizmanın büyümesi insektisidin kontrollü bir şekilde salınması ile sonbaharın geç dönemine kadar sürmektedir. Kışın yaklaşmasıyla toprağın sıcaklık derecesi düşmekte, mikroorganizmaların gelişmesi azalmakta sonuç olarak da daha düşük miktarda insektisitin serbest bırakılması gerçekleşmektedir. Bu şekildeki bir mekanizmayla herhangibir kimyasal kullanılmadan toprakta bulunan zararlı organizmaların aktivitesi de kış boyunca azaltılmış olur. Sonraki aşamada ise ilkbaharın gelmesiyle birlikte toprak zararlıları tekrar gelecek ve toprak sıcaklığının yükselmesiyle PHB kökenli pelletlerin daha fazla mikroorganizmayı parçalanması da hızla artacaktır. Tüm bunların sonucunda diğer zararlı organizmalarda da

insektisitler etki göstermekte ve bu "biyolojik geribesleme" metodu olarak tanımlanmaktadır (Holmes, 1985; Yılmaz ve Beyatlı, 2003).

6.3. Tıp Alanında Kullanımı

PHB'nin son yıllarda sağlıkla ilgili alanlarda özellikle çok sayıdaki malzemenin üretiminde yoğun bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Bunlar; kardiyovasküler dokulardaki atardamarların büyütülmesinde rejenerasyon materyali, atriyal septal defektlerin (ASD) düzeltilmesi, damarların nakli, kardiyovaskülerlerde kullanılan stentlerin ve kalp kapakçıklarının üretimi vb. olarak sıralanabilir. Ayrıca PHA'lar; implant ve tabletlerin üertiminde, mikropartikül taşınım işleminde, sinir hücrelerinin onarımında, ilaçların öncül maddesi olarak, insan ve hayvanların besinlerine katılacak madde olarak, medikalde kullanılan malzemelerin üretiminde ise ortopedik materyallerde lokal bölgedeki kemiklerin oluşumununstimüle edilmesi işleminde, üroloji alanında üreterin onarımı aşamasında, yaralarda kullanılan sargılarda ve hasarlı olan yumuşak dokuların onarımında, diş hekimliğinde hasarlı dokuların rejenerasyonunda kullanılmaktadır (Ensari, 2012).

Tıp alanında ileri teknolojiler kullanarak yeni ürünler elde edilmesi gelecek vaadeden uygulamalardır. Bu uygulamalardan birisi de; belirli ölçülere sahip su geçirmeyen tüplerin yapısına benzeyen, oldukça incelikte olan fibrillerin oluşturduğu kan damarlarının veya vasküler aşıların üretiminde kullanımıdır. Belirtilen yöntemlerle üretilen aşının, vücudun içerisinde gelişen yeni dokularda sürekli olmayan yapısal iskele gibi işlev yapabileceği sonuçta doğal dokuların aracılığıyla tamamen eski formuna dönüşebileceği belirtilmektedir. Bunun sonucunda vücudun doğrudan tepkisini alan sentetik arterlerde oluşan blokaj olayı ile pıhtı oluşumunun da gerçekleşmeyeceği belirtilmektedir (Holmes, 1985; Mercan ve Beyatlı, 2004).

6.4. Kimyasal Maddelerin Üretiminde Kullanımı

Farklı yapıya sahip kimyasal maddelerin elde edilmesinde de PHB'lardan faydalanılmaktadır. Aromatik maddeler, antibiyotikler, vitaminler ve feromonlar gibi çok sayıdaki kimyasal maddenin üretiminde de kiral yapıdaki bloklar şeklinde, kiral merkez ve 2 fonksiyon özellik gösteren grubun (-OH,-COOH) bulunduğu (R)-(-)-hidroksi asitler şeklinde kullanıldığı bilinmektedir (Lee ve ark., 1994). Ayrıca organik kimya alanında asimetrik sentez yöntemi oldukça önemli bir işlemdir. Enantiomer yapı içeren saf bileşiklerin içinde yeralan D-(-)-3-hidroksibütirik asitin bu grup içerisinde bulunmasından dolayı bu maddelerin büyük oranlarda sentezlenmesinde PHB'nin kullanımının önemli olduğu bilinmektedir. D-(-)-3 konfigürasyonu yapısındaki optik izomerlerin, yeraldıkları ortamlardaki kiral yapının merkeziyle daha kuvvetli bağ yapmalarından dolayı kromatografik çalışmalarda çok tercih edilmektedir. Aynı zamanda bu maddeler yağ/su emülsiyonlarının yapılmasında emülsifikasyon ajanı olarak kullanılmaktadır (Tamdoğan, 2008).

6.5. Diğer Kullanım Alanları

Oldukça aktif özellik gösteren PHB, kendisini oluşturan hidroksibütirat ve hidroksivalerat monomer ünitelerinden herbirisi kiral yapıdaki karbon atomu içermekte olduğundan D(-) konfigürasyonu yapısındadır. Polimerlerik yapıların hidroliz edilmesi sonucunda üretilen ilaçların çoğu sadece tek bir kiral formda aktif olup bu yapıdaki bileşiklerin sentezlenmesinde çimento işlevi görmektedir (Holmes, 1985; Mercan, 2002). PHB yaı içeren filmler, PET'ler (polyethylene terephthalate) gibi dayanıklılıkta olmasa da polipropilen filmlere benzer şekilde güçlü bir yapıdadır. Camın yapısına ilave edilmiş PHB kalıplarının da naylon materyale kıyasla daha sert ve dayanıklı olduğu belirtilmektedir (Holmes, 1985; Tamdoğan, 2008). Ayrıca PHB kopolimerleri kolay şekilde preslenebilme özelliğindedir, biçimlendirilme özelliğindedir, lifimsi yapı oluşturulabilir, film yapılabilme özelliğindedir ve klorine edilen polietilene benzeyen başka yapıdaki sentetik polimerlerik maddelerle birlikte heteropolimerlerin üretilmesi sırasında kullanılabilir (Tamdoğan, 2008).

Literatür incelemelerinin ışığında tekstil endüstrisinde de PHB'nin kullanılabileceği belirtilmiştir. Bir çalışmada; *A. eutrophus* türünden izolasyonu yapılan genlerin pamuk bitkisine (*Gossypium hirsutum* L.Cv DP50) aktarılması sonucunda transgenik pamuk liflerinin lümenlerinde PHB üretilmiştir. Elde edilen PHB granülleriyle yüksek sıcaklık kapasitesi ve düşük termal geçirgenliğe sahip transgenik lif yapılarının tekstil endüstrisinde kullanımının avantajlı olduğu belirtilmiştir (Yılmaz ve Beyatlı, 2003).

Günlük hayatta kullanılan kremlerin üretimindeki öncül maddeler, latekse benzeyen yapıya sahip kağıt örtüler ve gıda maddelerine katılan unun dağılmasını kolaylaştıran çeşitli materyallerin üretilmesinde de PHB kullanılmaktadır (Lootz ve ark., 2001; Dinigüzel, 2007). Yine çeşitli poşetlerin, mutfakta kullanılan gereçlerin, bir kez kullanılan çocuk bezlerinin, meşrubat ve şampuan şişelerinin üretiminde, kartondan yapılmış süt paketlerinin içindeki yüzeylerin kaplanmasında da kullanımı vardır (Hajikhani, 2003; Türkoğlu, 2009). Bunlara ilave olarak pek çok sayıdaki alanda özellikle; et ve et ürünleri, taze balık, peynir, kurutulmuş gıda maddeleri, yağlı tohumlar, orta neme sahip gıdalar, pastacılıkta kullanılan kurutulmuş ürünler, cipsler, şekerlemeler gibi çok sayıdaki gıdayı nemden ve oksijenden korumak veya aromasının kaybolmasını engellemek, parlaklık sağlamak için kullanıldığı belirtilmektedir (Baysak, 2008).

7. PHB'nin Üretilmesinde Kullanılan Substrat Maddeler Çeşitli PHA ile PHB'lerin üretiminde genel olarak yağ asitleri glukoz, sükroz ile alkan bileşikleri ve kloroalkanoik asit gibi çeşitli substratlar karbon kaynağı amacıyla kullanılmakla birlikte pentatonik ve bütirik asitler, propiyonik asitler, 4-hidroksi hegzanoik asitler,

L-Laktatlar vb. karbon kaynağı olabilecek maddelerin kullanım potansiyelleri de araştırılmıştır (Baysak, 2008).

Endüstriyel boyutta PHB'nin üretim ve pazarlamasını, kullanılacak karbon substratının özellikle de şekerin fiyatı sınırlandırmakta olup her bir tonu için 3 ton glukozun gerekli olduğu bildirilmiştir (Ediz ve Beyatlı, 2005). Üretimindeki maliyeti düşürmek amacıyla rekombinant yapı içeren türlerle birlikte farklı ve düşük maliyete sahip karbon kaynaklarının kullanılmasıyla yüksek oranda PHB üretme potansiyeline sahip suşlarla ilgili araştırmalar yapılmaktadır (Witholt ve Kessler, 1999). Bu bağlamda düşük maliyetli biyoplastik üretim amacıyla peynir altı suyu, melas, arpa, ksiloz ve soya atık suları ile kullanılmaktadır (Uruç, 2006).

Page (1992), *A. vinelandii* UWD suşunu şeker pancarının melasını kullanılarak ürettiğinde, glukozun maliyetinin üçte birine mal olduğunu ve besiyerine valerat ilave edildiğinde PHV kopolimerlerinin oluştuğu tespit etmiştir. Aynı zamanda pancar melasından polimer materyalin üretim miktarının artırılması amacıyla ortama azotlu bileşenlerinin ilave edilebileceğini belirtmiştir.

Yapılan bir araştırmada ise *P. pseudoflava* suşunun üretiminde glukozun ve ksilozun karbon kaynakları olarak kullanılmasında PHB üretiminin %22, arabinoz kullanıldığında ise %17 oranında olabileceği bildirilmiştir (Bertrand ve ark., 1990). Başka çalışma da ise; rekombinant *E. coli'*de farklı bir substrat olarak peynir altı suyunun kullanılmasıyla yüksek PHB verimi elde edilmiştir (Ahn ve ark., 2000). Yukarıda belirtilen substratın kullanıldığı başka araştırmada ise; rekombinant *E. coli*'nin peynir altı suyu içeren besiyerinde üretilmesinden %20 ve *Azotobacter chrococcum*'un besiyerine nişastanın katıldığı oksijence sınırlandırılmış şartlarda üretilmesinden ise %46'lık PHB verim elde edilmiştir (Kim, 2000).

KAYNAKLAR

1. Ahn, W. S., Park, S. J., Lee, S. Y. (2000). Production of Poly(3-hydroxybutyrate) by Fedbatch Culture of Recombinant *Escherichia coli* with A Highly Concentrated Whey Solution. *Applied and Environmental Microbiology, 66*, 8, 3624-3627.
2. Ali, E. (2002). Bazı Rhizobium Bakterilerinin Melas Besiortamında Poli-βhidroksibütirat (PHB) Üretimi İle Protein Profil ve Plazmid DNA'larının İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-76.
3. Anderson, A. J., Dawes, E. A. (1990). Occurrence, Metabolizm, Metabolic Role and Industrial Uses of Bacterial Polyhydroxyalkanoates. *Microbiol. Reviews, 54*, 4, 450-472.
4. Aydoğmuş, D. (2011). Aerobik Dinamik Beslemeli Aktif Çamurun Farklı Karbon/Azot Oranlarında PHB Depolama Yeteneğinin Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-65.
5. Baysak, İ. M. (2008). Bazı Rhizobium Türlerinin Polihidroksibütirat (PHB) Verimleri Üzerine Farklı Ortam Şartlarının Etkileri. *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Elazığ, 1-54.
6. Benoit, T. G., Wilson, G. R., Baugh, C. L. (1990). Fermentation During Growth and Sporulation of *Bacillus thuringiensis*, HD-1. *Let. Appl. Microbiol., 10*, 15-18.
7. Bertrand, J. L., Ramsay, B. A., Ramsay, J. A., Chavarie, C. (1990). Biosynthesis of Poly-β-Hydroxyalaknoates from Pentoses by *Pseudomonas pseudoflava*. *Applied and Environmental Microbiology, 56*, 10, 3133-3138.
8. Bluhm, T. L., Hamer, G. K., Sundararajan, P. R. (1998). Isodiomorphism in Poly(β-Hydroxybutyrate-Co-β-Hydroxyvalerate) Copolyesters. *Polymer Prepr., 29*, 603.
9. Braunegg, G., Lefebeure, G., Genser, K. F. (1998). Polyhydroxyalkanoates, Biopolyesters from Renewable Resources: Physiological and Engineering Aspects. *Journal of Biotechnology, 65*, 127-161.
10. Dave, H., Ramakrishna, C., Desai, J.D. (1996). Production of Polyhydroxybutyrate by Petrochemical Activated Sludge and *Bacillus* spp. IPCB-403. *Ind. Jour. Exp. Bio., 34*, 216-219.
11. Dinigüzel, Ö. (2007). Türkiye'den PHB Üreticisi Halofilik Bakterilerin İzolasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara , 1-49.
12. Dut, E. (2015). Farklı Ortam Koşullarında *Bacillus thuringiensis* RSKK 381'in Üreme ve Biyoplastik (PHB) Üretiminin Araştırılması. *Yüksek Lisans*

Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 1-147.

13. Ediz, N., Beyatlı, Y. (2005). Bacillus Cinsi Bakteriler Tarafından Biyoplastik Üretimi. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi, 3,* 5, 1-22.
14. Ensari, Y. (2012). *Alcaligenes latus* PHBCAB (poli-3-hidroksibütirikasit biyosentez) Genleri Klonlanmış *Escherichia coli*'de PHB Üretimi ve İzolasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Biyoteknoloji Anabilim Dalı, İzmir, 1-92.
15. Hajikhani, R. (2003). Poli-β-Hidroksibütirat Üretimi. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, Ankara, 1, 10-18
16. Holmes, P. A. (1985). Applications of PHB-A Microbially Produced Biodegradable Thermoplastics. *Phys. Technol., 16*, 32-36.
17. Jafarı Baranı, A. (2014). *Acipenser persicus* Borodın, 1897 Larvalarının Poli-β-hydroxybutyrate (PHB) ile Zenginleşmiş Artemia ile Beslenmesi Üzerine Bir Araştırma. *Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Su Ürünleri Yetiştiricilik Anabilim Dalı, 1-74.
18. Kim, B.S. (2000). Production of Poly(3-hydroxybutyrate) from Inexpensive Substrates. *Enzyme and Microbial Technology, 27*, 774-777.
19. Lafferty, R. M., Korsatko, B., Korsatko, W. (1988). Microbial Production of Poli-β- Hydroxybutiric Acid. Biotechnology. H.J. Rehm and G. Reed (Ed), Volume 6b, *Special Microbial Processes*, VCH Verlaggesellschaft, Weinheim,
20. Lee, S. Y., Yim, K. S., Chang, H. N., Chang, Y. K. (1994). Construction of Plasmids, Estimation of Plasmid Stability, and Use of Stable Plasmids for the Production of Poly-3-Hydroxybutyric Acid by Recombinant *Escherichia coli*. *Journal of Biotechnology, 32*, 203-211.
21. Lee, S. Y. (1996). Bacterial Polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and Bioengineering, 49*,1-14.
22. Lootz, D., Behrend, D., Kramer, S., Freier, T., Haubold, A., Benkiesser, G., Schmitz, K. P., Becher, B. (2001). Laser Cutting Influence on Morphological and Physicochemical Properties of Polyhydrxybutyrate. *Biomaterials, 22*, 2447-2452.
23. Luengo, M. J., Garcia, B., Sandoval, A., Naharro, G., Olivera, R. E. (2003). Bioplastics from Microorganisms. *Current Opinion in Microbiology, 6*, 251-260.
24. Madison, L. L., Huisman, G. W. (1999). Metabolic Engineering of Poly(3Hydroxyalkanoates): from DNA to Plastics. *Mic. Mol. Bio. Reviews, 63*, 21-53.

25. Mercan, N. (2002). Rhizobium Cinsi Bakterilerin Poli-β-hidroksibütirat Üretimlerinin Belirlenmesi, Sodyum Dodesil Sülfat Poliakrilamid Jel Elektroforezi (SDS- PAGE) ile Elde Edilen Toplam Protein Profillerinin ve Plazmid DNA'larının İncelenmesi. *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara, 1-174.
26. Mercan, N., Beyatlı, Y. (2004). Bakteriyal Biyoplastikler ve Kullanım Potansiyelleri. *Orlab On- Line Mikrobiyoloji Dergisi, 2,* 4, 2-18.
27. Özdemir, Ş. (2012). Aerobik Dinamik Beslemeli Sistemlerde Farklı Döngü Sürelerinin PHB Üretim Verimine Etkisinin Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı, 1-62.
28. Page, W. J. (1992). Suitability of Commercial Beet Molasses Fractions as Substrates for Polyhydroxalkanoate Production by *Azotobacter vinelandii* UWD. *Biotechnol. Lett., 14,* 5, 385-390.
29. Page, W. J. (1995). Bacterial Polyhydroxyalkanoates, Natural Biodegradable Plastics with a Great Future. *Can. J. Microbiol., 141* (Suppl.1), 1-3.
30. Rajendran, N., Puppala, S., Sneha Raj, M., Ruth Angeeleena B., Rajam, C. (2012). Seaweeds Can Be a New Source for Bioplastics. *Journal of Pharmacy Research, 5*(3), 1476-1479.
31. Tamdoğan, N. (2008). *Bacillus subtilis* Kültürlerinde PHB (Poli-β-hidroksibütirat) Üretimi. *Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Anabilim Dalı, Manisa, 1-60.
32. Türkoğlu, Z. (2009). Bazı Rhizobium Bakterilerinin Melas Besi ortamında Poli-β-hidroksibütirat (PHB) Üretimlerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Anabilim Dalı, Elazığ, 1-36.
33. Uruç, A. (2006). Bazı Rhizobium Türlerinin Poli-β-hidroksibütirat (PHB) Üretimleri Üzerine Bir Araştırma. *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Biyoloji Anabilim Dalı, Elazığ, 1-26.
34. Vroman, I., Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers. *Materials*, *2,* 307-344.
35. Witholt, B., Kessler, B. (1999). Perspectives of Medium Chain Lenght Poly(hydroxyalkanoates), a Versatileset of Bacterial Bioplastics. *Current Opinion in Biotechnology, 10,* 279-285.
36. Yılmaz, M., Beyatlı, Y. (2003). Biyoplastik Poli-β-Hidroksibütirat. *Orlab On-LineMikrobiyoloji Dergisi, 1*, 9, 1-33.

Model Organizmalar ve Kullanım Alanları

Melike KARAMAN

Dr. Öğr. Üyesi, Atatürk Üniversitesi, https://orcid.org/0000-0002-0973-2561

Giriş

Model organizma, araştırmacılar tarafından belirli biyolojik süreçleri incelemek için kullanılan ve insan olamayan türlerdir. Model organizma kullanımıyla elde edilen sonuçlar, kullanılan modelden daha karmaşık olan diğer organizmalara ve özellikle insanlara uygulanabilir. Tek bir örneğin incelenmesi, aynı türün diğer tüm üyeleri hakkında bilgi verirken diğer birçok türün biyolojik olarak anlaşılmasına da imkan sağlar. Bir model organizma filogenetik olarak ilişkili ve önemli morfolojik, yapısal, gelişimsel ve tür benzerlikler sergileyen diğer türleri temsil edebilir (Ankeny & Leonelli, 2020). Model organizmaların tercih edilmesini sağlayan genel özellikler şunlardır:

- Boyut ve fiziksel sağlamlık
- Bakım kolaylığı
- Kısa hayat döngüsü
- Fazla sayıda yavru verme
- İnsanlarla yüksek homoloji
- Varyasyonlara sahip olma

Hızlı bir yaşam döngüsü; kısa zamanda büyük popülasyonların oluşmasına izin verir ve spontan genetik mutasyon olasılığını artırır. Nispeten basit üreme döngüleri ve genomları, laboratuvar koşullarına uygun boyutları ve fiziksel sağlamlığı sayesinde büyük, standartlaştırılmış popülasyonlar yetiştirilebilir ve korunabilir. Kalıtım, gelişim, fizyoloji ve altta yatan hücresel ve moleküler süreçler hakkındaki bilgilerin çoğu, model organizmaların çalışmalarından elde edilir (Dietrich, Ankeny, & Chen, 2014).

Bakteri (*Escherichia coli*), maya (*Saccharomyces cerevisiae*), nematod (*Caenorhabditis elegans*), meyve sineği (*Drosophila melanogaster*), kurabağa (*Xenopus tropicalis*), zebra balığı (*Danio rerio*), fare (*Mus musculus*), mısır (*Zea mays*) ve tere (*Arabidopsis thaliana*) dahil olmak üzere birçok model organizmanın kökenleri açıklanmıştır. Bu model organizmalar, önemleri ve kolay kullanımları nedeniyle genom çapında çalışmalar için tercih edilen sistemler haline gelmiştir. Genomlarının çoğu, tam olarak dizilenen ilk genomlar arasındadır. Büyük ölçekli transkriptomik ve proteomik çalışmalar için birçok fırsat oluşturmaktadır (Müller & Grossniklaus, 2010).

Model Organizma Tarihi

18. ve 19. yüzyıllarda biyologlar, biyolojik olaylara gözlemsel olarak yaklaşmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısında, bitki ve hayvanlar ile deney yapma isteği artmış ve spontan nesil, ilkel metabolizma, embriyogenez mekanizmaları, hayvan ve bitki fizyolojisi, koşullu davranış ve fotosentez konusunda modern araştırmalara geçilmiştir. Çeşitliliğe duyulan merak, evrimsel mekanizmaların giderek daha fazla araştırılmasına ve biyologları çok çeşitli organizmalarla ilgili

çalışmalara yönlendirmiştir. Çalışmalar, hücre teorisi ve eşeyli üremenin ortak özellikleri gibi genellemeleri desteklemiş ve biyolojinin organizma odaklı bir bilim olmasına katkıda bulunmuştur. Mendel'in bezelyelerdeki kalıtım üzerine yaptığı çalışmaların yeniden keşfi ve klasik genetik çalışmaları, 20. yüzyılda yaşam kavramını yeniden şekillendirmeye başlamıştır. Çeşitli organizmalar üzerinde yapılan genetik araştırmalar, kalıtım yasasını doğrulamıştır. Genetik araştırmalarda belirli stoklar, tür içi çaprazlamalar ve kontrol edilen ortamlar gerektiği için mısır, fare ve meyve sineği gibi deneysel rolü daha belirgin olan organizmalar üzerine yoğunlaşılmıştır (Davis, 2004).

Günümüzde model organizmalar genellikle genetik ve gelişimsel süreçler dahil olmak üzere belirli biyolojik olayları ayrıntılı bir şekilde incelemek için deney araçları olarak geliştirilmiştir. Bu organizmalarda yapılan keşifler, insanlar dahil diğer organizmalar tarafından paylaşılan temel mekanizmaları anlamak için yararlı olmuştur. Ayrıca mutagenez teknikleri ile oluşturulmuş mutant fenotipler incelenerek birçok gen fonksiyonu aydınlatılmıştır. Genetik mühendisliği alanındaki gelişmeler ile birlikte birçok canlı üzerinde de çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Davis, 2004; Dietrich et al., 2014).

Prokaryotik model organizmalar

Model prokaryotlar, hastalık etkeni olarak rolleri veya belirli biyolojik olayları araştırma amacıyla moleküler biyoloji ve biyoteknoloji için araçlar olarak incelenen bakterilerdir. Basit yapıları nedeniyle biyokimya ve genetiğin temel yönlerini anlamak için tercih edilmiştir. Bakteriler genetik olarak kolayca manipüle edilebilir. Bakterilerin antibiyotiğe dirençli varyantlarının seçimi kolay ve hızlıdır. Ekstra kromozomal yapı olan plazmitleri sayesinde genetik manipülasyonları kolaydır.

En yaygın prokaryotik model organizma olan *E. coli* transformasyon gibi genetik tekniklerin geliştirildiği ilk organizmalardan biridir. İnsan sindirim sisteminin normal florasında bulunur. Çeşitli çevresel koşullarda hayatta kalması, laboratuvar ortamında yetiştirmeye uygunluğu, genomunun tamamen dizilenmiş olması ve transformasyon sürecinin kolaylığı nedeniyle moleküler genetiğin temel mekanizmalarının araştırılmasında model organizma olarak tercih edilmiştir. *E. coli* rekombinant DNA teknolojisinde konakçı organizma olarak kullanılır (Blount, 2015). *E. coli* bazlı biyosensörler, çevresel özelliklerin saptanması veya hücresel süreçlerin ölçülmesi için yarar sağlamaktadır. Bu amaçla genomu manipüle edilerek *E. coli*'nin reporter suşları oluşturulmakta ve konakçı hücreye aktarılarak oluşan sinyal ölçülmektedir. Öte yandan sentetik yaklaşımlara dayalı biyoteknolojik uygulamalar için yeni bileşikler sentezleyebilen suşlar geliştirilmiştir. Aromatik bileşik sentezinde, çeşitli

metabolitlerin, biyolojik ve endüstriyel moleküllerin üretiminde, biyoyakıt ve antibiyotik eldesinde de *E. coli* önemli katkı sağlamıştır(Idalia & Bernardo, 2017). Model organizma olarak kullanılan diğer bakteri örnekleri Tablo 1'de verilmiştir (Bustos-Diaz, 2020; Karki, 2018a).

Tablo 1. Model organizma olarak kullanılan bakteri örnekleri

Bakteri	Kullanımı
Azotobacter vinelandii	Nitrojen fiksasyonu
Bacillus subtilis	Bakteri genetiği, endospor oluşumu ve farklılaşması
Bacteroides thetaiotaomicron	Bağırsak mikrobiyotasının fonksiyonel yönlerini inceleme
Caulobacter crescentus	Hücresel farklılaşma
Cyanobacteria	Fotosentez araştırmaları
Mycobacterium tuberculosis	Epidemiyolojik çalışmalar
Pseudomonas fluorescens	Bakteri genetiği
Streptomyces coelicolor	Antibiyotik üretimi

Model organizma olarak mayalar

En basit ökaryatik organizma olan mayalar, insanlar da dahil olmak üzere evrimsel olarak uzak türlerde hücresel süreçleri incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Maya hücresi, insan biyolojisi için önemli olan birçok genin homoloğunu barındırır. Homolog rekombinasyon için son derecede verimli sistemlere sahiptir. Hücre döngüsü, yaşlanma karmaşıklığı, programlanmış hücre ölümü, mitokondriyal biyogenezin genetik analizi, insan hastalıkları, organizmalardaki sinyal iletim yolu, protein katlanması ve Lac operon, trp operon gibi ökaryotik gen ekspresyonunun ve regülasyonunun temel ilkeleri gibi moleküler ve hücre biyolojisinin temel yönlerinin incelenmesinde mayalardan yararlanılmıştır. Ayrıca genetik ve sistemik biyolojide farklı yeni teknolojiler geliştirilmek için de kullanılmıştır. Mayalar, tedavi amaçlı kullanılan heterolog proteinlerin üretiminde tercih edilir (Botstein, Chervitz, & Cherry, 1997; Mohammadi, Saberidokht, Subramaniam, & Grama, 2015; Tullio, 2022)

Saccharomyces cerevisiae 1996'da genomu tam olarak dizilen ilk ökaryotik organizmadır. Hücresel süreçleri ve metabolizmasının aydınlatılması sonucu biyoteknolojik ve endüstriyel alanlarda kullanımı yaygınlaşmış ve en çok tercih edilen maya türü olmuştur. *S. cerevisiae*, Parkinson hastalığı ile ilişkili α-sinüklein toksisitesini düzenleyen faktörleri ve mekanizmaları karakterize etmek için kullanılmıştır (Petroi et al., 2012). Mayayı model organizma olarak kullanan keşifler, ökaryotik hücrelerde hücre döngüsü ve bölünmesine ait kontrol mekanizmalarının açıklanmasına önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Özellikle *S. cerevisiae* ve *Schizosaccharomyces pombe*, genetik ve hücre biyolojisinde yaygın olarak kullanılmıştır. *S. pombe* mayasında cdc2 geni keşfedilmiş ve hücre bölünmesinin kontrolünde rol oynadığı bulunmuştur (Tullio, 2022).

Mayalarda heterolog proteinlerin üretimi, enzimlerin ve biyofarmasötiklerin endüstriyel üretiminde çok önemli bir adımdır. Rekombinant proteinlerin ekspresyonu için sıkı bir şekilde düzenlenmiş ve oldukça verimli promotörlere sahip olmaları, fermentörlerde kuru hücre ağırlıklarının litrede 150 grama kadar çıkabilmesi, besiyerine nispeten düşük seviyelerde endojen protein salgılamaları, daha az alerjik ve farmasötik olarak daha uygun olmaları gibi avantajlardan dolayı *Pichia pastoris* ve *Hansenula polymorpha* gibi metilotropik mayalar, ideal ekspresyon sistemleri olarak seçilmiştir (Bredell, Smith, Prins, Görgens, & van Zyl, 2016). *S. cerevisiae* hücresinde modern biyoloji teknikleri kullanılarak diyabet tedavisi için insülin üretilmiştir. *P. pastoris*, gıda ve yem endüstrileriyle ilgili olan ksilanaz ve fitaz gibi enzimlerin yanı sıra tıbbi ve biyoteknolojik protein üretiminde kullanılmıştır (Tullio, 2022). *H. polymorpha* ve *P. pastoris* gibi geleneksel olmayan mayalar, insan aşılarının geliştirilmesinde kullanılmıştır. Öte yandan birden fazla maya türü birlikte kullanılarak daha verimli ve ideal aşı sistemleri açısından değerlendirilmektedir (Bredell, Smith, Görgens, & van Zyl, 2018).

Yaşlanma konusunda yapılan araştırmalarda da mayalar, model organizma olarak kullanılmıştır. Çünkü maya replikatif yaşlanması, kök hücreler gibi daha yüksek ökaryotların asimetrik olarak bölünen hücrelerindeki yaşlanma fenomenine benzetilirken maya kronolojik yaşlanması, nöronlar gibi bölünmeyen hücrelerin yaşlanmasına benzetilmektedir. Ayrıca çoğaltılamayan belirli mutant suşlarda görülen yaşlanma, telomeraz eksikliği olan memeli hücrelerindeki yaşlanma sürecine benzetilmektedir (Karki, 2018b).

İnsan hastalıklarına neden olan genler ile maya genleri arasında yüksek eşleşmeler vardır (Botstein et al., 1997). İnsan hastalıklarıyla ilişkili genlerin mayada yakın ortologları olmadığı durumda ise insan hastalık genleri mayada heterolog olarak eksprese edilir. Bu amaçla oluşturulan mayalar "insanlaştırılmış maya" olarak anılır. Bu mayalar, protein etkileşimleri, bağlantıları ve

fonksiyonlarını açıklamak, çeşitli hastalık süreçlerindeki moleküler mekanizmaları aydınlatmak için model olarak çalışılmaktadır. İnsanlaştırılmış maya modelleri kullanılarak genellikle kanser, hücre ölümü, nörodejeneratif ve mitokondriyal kusurlar ile ilgili konular araştırılmıştır. Ayrıca insan genetik varyasyonlarını incelemek için de kullanılmıştır (Mohammadi et al., 2015).

Meyve sineğinin model organizma olarak kullanımı

Meyve sineği (*Drosophila melanogaster*), uzun süredir klasik ve modern genetikte yaygın olarak kullanılan deneysel organizmalardan biridir. İlk olarak Castle tarafından deneysel olarak incelenmiş ve 1909'dan itibaren Morgan tarafından genetik deneyler için kullanılmıştır. *Drosophila*'nın incelenmesiyle genler, kromozomlar ve kalıtım gibi konularda bilgiler edinilmiş ve klasik genetiğin temel ilkesi oluşturulmuştur. 1970'den sonra, *Drosophila*'da gen klonlama, hibridizasyon, P-elementine dayalı transformasyon ve klonal analizler gibi çeşitli moleküler, gelişimsel ve biyolojik teknikler uygulanmaya başlanmıştır. Embriyogenez ve segmentasyon da dahil olmak üzere *Drosophila* gelişiminin tüm yönlerinde yer alan çok sayıda genin tanımlanması ve yapılarının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. 2000 yılında genom projesinin tamamlanmasıyla birlikte insan genom dizisi ile yüksek homolojiler gösterdiği bulunmuş ve insan hastalıklarını incelemek için model olabileceği doğrulanmıştır. İnsan hastalıklarıyla ilgili genlerin yaklaşık %75'inin *Drosophila*'da fonksiyonel ortologlara sahip olduğu tahmin edilmektedir (Jennings, 2011; Yamaguchi & Yoshida, 2018).

Kısa yaşam döngüsüne sahip olan *Drosophila,* oda sıcaklığında yaklaşık 10 günde çok sayıda genetik olarak birbirine benzer yavru oluşturur. Yabanıl ergin sinekler, karınlarının arkasında siyah çizgilere, canlı kırmızı gözlere ve kahverengi vücuda sahiptir. *Drosophila*'da farklılaşmadan sonra bazı hücreler endoreplikasyona uğrar ve burada politen kromozomları gözlenir. Politen kromozomları, standart bir ışık mikroskobu kullanılarak kolayca gözlemlenebilecek büyüklüktedir (Yamaguchi & Yoshida, 2018). Transgenik model oluşturmak için meyve sinekleri nispeten basit kaynaklardır. Meyve sineğinin transgenik ve mutant modelleri, Drosophila Stok Merkezlerinden temin edilebilir. Araştırmalarda meyve sineğinin kullanılmasına neden olan başlıca özellikler şunlardır:

- Boyutları küçüktür, laboratuvarda bakımı kolay ve ucuzdur.
- Kısa, basit üreme döngüsü vardır ve çok sayıda yavru üretir.
- Dışsal bir gelişim sergilediği için gözlenmesi kolaydır.
- Vahşi doğadaki ergin sinekler, karınlarının arkasında siyah çizgilere, canlı kırmızı gözlere ve kahverengi vücuda sahiptir.

- Birçok gözlenebilir mutasyonları vardır.

Gelişim biyolojisi, moleküler biyoloji, kanser araştırmaları, rejeneratif tıp, ilaç keşfi, biyomühendislik, beslenme araştırmaları, hastalık modeli, fonksiyonel genomik, davranış çalışmaları ve nörodejeneratif hastalıklar gibi birçok alanda meyve sineği modeli kullanılmıştır (Yamaguchi & Yoshida, 2018; Younes, Al-Sulaiti, Nasser, Najjar, & Kamareddine, 2020).

***Caenorhabditis elegans*'ın model organizma olarak kullanımı**

Yuvarlak solucan olan *Caenorhabditis elegans,* serbest yaşayan bir nematoddur. 1998'de genom dizilimi tamamlanan ilk çok hücreli organizmadır. Erkek ve Hermafrodit olmak üzere iki cinsiyet gösterir. Hermafroditler kendi kendini dölleyebilir ve yüzlerce yavru oluşturabilir. Patojen olmayan standart bir *E. coli* suşuyla beslenir ve laboratuvarda bir petri kabında kolayca yetiştirilebilir. "Dauer" denilen durumda aylarca kalabilir. Ayrıca depolama için -80°C'de dondurulabilir Şeffaf dış kütikül sayesinde, hayvanın iç yapıları basit bir ışık mikroskobu kullanılarak incelenebilir (Meneely, Dahlberg, & Rose, 2019). Nispeten basit bir ökaryotik organizma olan *C. Elegans,* hayvan biyolojisinin temel yönlerini anlamak için kullanılmaktadır. Ayrıca çevresel stresin etkilerini ve buna bağlı olarak ömür uzunluğu, gelişme gibi farklı stres faktörlerinden etkilenen özellikleri araştırmak için iyi bir modeldir. *C. elegans*'ın gelişim sürecini etkileyen mutantları sayesinde canlılardaki sinyal iletim yolları aydınlatılmıştır (Braeckman & Vanfleteren, 2007).

C. elegans, Parkinson hastalığından mitokondriyal hastalıklara kadar değişen insan hastalıklarını ve bağışıklık sistemini incelemek için kullanılmıştır. *C. elegans*'ta sadece doğuştan gelen bağışıklık tepkisi görülür. Dolayısıyla patojenlere karşı doğuştan gelen bağışıklık tepkisi araştırılmıştır. *C. elegans* bağışıklığının *S.* Typhimurium'a karşı tepkisi iyi çalışılmıştır (Apfeld & Alper, 2018; Kaletta & Hengartner, 2006; Yokoyama, 2020).

Sucul model organizmalar

Deniz ve tatlı su ortamlarındaki balıklar ve omurgasızlar, temel biyolojik süreçlerin incelenmesi için değerli modeller olmuştur. Fagositozla ilgili en eski çalışmalar, deniz kestaneleri ile yapılmıştır. Kanser araştırmaları ve nörodejeneratif bozukluklar için de iyi bir model olmuştur. Genel olarak deniz kestaneleri, gelişimsel biyoloji ve hücre döngüsü düzenlemesindeki kalıpları incelemek için kullanılmıştır (Adonin, Drozdov, & Barlev, 2021). Süngerler, evrimsel gelişim biyolojisi ve karşılaştırmalı genomik araştırmaların yürütüldüğü başka bir sucul modeldir. Ayrıca süngerler tipik olarak büyük ve çeşitli mikrop topluluklarına ev sahipliği yaptığından dolayı biyoteknolojik uygulamalar için

önemlidir (Adamska, 2016). Kalamar, aksonlarda sinyal yayılım ilkeleri hakkında bilgi edinmek içim kullanılmıştır (Terada, Kinjo, & Hirokawa, 2000). Birçok balığı patolojik ve toksikolojik araştırmalar için değerli kılan bazı genel özellikler arasında dışarıda döllenmiş şeffaf olan yumurtaları ve yüksek doğurganlık ile nispeten kısa üreme süreleri yer alır. Suda yaşayan hayvanların su kaynaklı bileşiklere maruz kalma kolaylığı, solungaçlarının ve cildinin nispeten geniş epitel yüzey alanı gibi özellikleri nedeniyle toksikolojik çalışmalarda tercih edilirler. Birçok tür, belirli hastalık süreçlerinin hayvan modelleri olarak benzersiz özelliklere de sahiptir. Zebra balığı kullanan yüksek verimli mutagenez taramaları, bu türde çok çeşitli hastalık modelleri sağlamıştır. Ayrıca transgenik balıklar, in vivo mutagenez çalışması ve çevresel mutajenlerin değerlendirilmesi için de kullanılmıştır (Kutluyer & Aksakal, 2013).

Zebra balığı dışsal gelişim gösterdiği için gelişim biyolojisinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Özellikle şeffaf olan embriyoları sinir sistemi gelişiminin incelenmesinde kolaylık sağlamaktadır. Embriyo ve larvasının kan akışı ışık mikroskobunda takip edilebilir. Zebra balığı, insanlara benzer bir genetik yapıya sahip olduğu için insan hastalıklarıyla ilişkili birçok genin zebra balığında karşılığı vardır. Bir omurgalı olarak zebra balığı, insanlarla aynı ana organ ve dokulara sahiptir. Zebra balığı, kalp kasını onarmak için eşsiz bir yeteneğe sahiptir. Dolayısıyla kalp yetmezliği olan veya kalp krizi geçiren insanlarda kalbi onarmanın yollarını geliştirmek için model olarak çalışılmaktadır. Zebra balığı, kas distrofisinin arkasındaki bir dizi biyolojik süreci aydınlatmak için kullanılmıştır. Ayrıca kanser gibi hastalıkları ve gelişim mekanizmalarını anlamak için önemli bir modeldir. Balığın sahip olduğu tüm özellikler, bu balığı gelişimsel, toksikolojik ve transgenik çalışmalar için çekici bir model yapmıştır (Rahman Khan & Sulaiman Alhewairini, 2019).

Omurgalı hayvan modelleri

Memeli model organizmalar, özellikle de kemirgenler, insan sağlığı ile ilgili bilimsel keşifler ve ilerlemeler için gereklidir. Araştırmada kemirgenlerin yanı sıra başka memeli modelleri de kullanılabilir. Ancak köpek, kedi, domuz, tavşan ve hamster gibi diğer türler çok kısıtlı bir kullanıma sahiptir. Sadece belirli insan organ sistemlerine benzerlikleri nedeniyle gerekli oldukları durumlarda tercih edilir (Bryant et al., 2018; Tomarev, 2010a). Araştırma modeli olarak kullanılan hayvanlardan ratlar, fareler, kobaylar ve tavşanlar, yerel hayvan etik kurulu onayı gerektiren küçük hayvan kategorisindeyken; köpekler, kediler ve primatlar, yerel etik kurula ek olarak merkezi hayvan etik kurulu onayı gerektiren büyük hayvan kategorisindedir.

İnsan ve fare arasında %85'lik bir genetik benzerliğin olması, fareleri genetik ile ilişkili çalışmalarda tercih edilen ideal bir model organizma yapmıştır. Çok çeşitli biyomedikal alanlardan bilim adamları, insanlara yakın genetik ve fizyolojik benzerliklerinin yanı sıra, genomunun manipüle edilip analiz edilebilmesindeki kolaylık nedeniyle fareye yönelmiştir. Farelerde insanlar gibi diyabet, glokom, kanser, osteoporoz, ateroskleroz ve hipertansiyon modeli gözlenebilir. Ek olarak, kistik fibroz ve Alzheimer gibi insanları etkileyen ancak normalde fareleri etkilemeyen bazı hastalıklar, fare genomu ve ortamı manipüle edilerek tetiklenebilir. Genetik araştırmalar için şu anda mevcut olan fare modelleri, binlerce benzersiz doğal soy ve genetik olarak tasarlanmış mutantları içerir. Kusurlu insan dokularını geliştirmek için konakçı olarak immünyetmezliği bulunan fareler kullanılabilir. Öte yandan, genetik mühendisliği teknikleri kullanılarak birçok hastalık için fare modelleri özel olarak üretilmiş ve hastalık sürecindeki moleküler mekanizmalar incelenmiştir. Farelerin üreme hücrelerine hedef genler aktarılarak trangenik fare modelleri oluşturulmuştur. Farelerde var olan genler, homolog rekombinasyon ile ilişkili yaklaşımlar kullanılarak "nakavt" edilmiştir. Down sendromu, Kistik fibrozis, kanser, Glokom, diyabet, epilepsi, ateroskloroz ve kas distrofisi gibi birçok hastalık modeli oluşturulmuştur (Canales & Walz, 2019; Perlman, 2016).

Ratlar, en eski memeli bilimsel modellerinden biridir. 1900'lerin başlarında, bilimsel araştırma için ilk evcilleştirildiklerinde insan hastalıkları için çalışılmıştır. İlk olarak biyomedikal araştırmalarda kullanılmıştır. Evrimsel olarak insanlara farelerden daha yakındır. Rat fizyolojisi insanlara daha benzer olduğundan dolayı kardiyovasküler hastalıklar, diyabet, hipertansiyon ve bilişsel modelleme için iyi bir model sağlamıştır. Ayrıca, farelere göre daha büyük boyut ve orantılı anatomi, ilaç endüstrisinde standartlaştırılmış bir toksikoloji modeli olmasını sağlamıştır. Ancak kararlı transgenik modellerin oluşturulması daha zordur (Modlinska & Pisula, 2020)

Kobaylar (Gine Domuzu), tüberküloz ve difteri gibi bulaşıcı hastalıkların araştırılmasında kullanılan ilk modeldir. Birçok bulaşıcı bakteriyel hastalık için model olarak kullanılmıştır. Biyomedikal araştırmalarda, özellikle insan bağışıklık sistemi çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. Kobay immünolojik genlerinin insana yüksek benzerliği nedeniyle toksikoloji ve aşı testlerinde model olarak tercih edilmiştir (Padilla-Carlin, McMurray, & Hickey, 2008).

Tavşanlar, özellikle antikor üretimi için bir biyoreaktör olarak, biyomedikal araştırmalar için en çok kullanılan deney hayvanlarından biridir. Bununla birlikte, tavşanın birçok benzersiz özelliği onu insan hastalıklarının çeşitli yönlerini incelemek için kullanılabilir bir tür haline getirmiştir. Lipid metabolizması ve ateroskleroz çalışmalarını kolaylaştıran, insanlarla benzer birçok özelliğe

sahiptir. Filogenetik olarak insanlara kemirgenlerden daha yakındır. Genellikle daha büyük bir hayvan modeli olarak implant materyalini taramak için tercih edilir. Yeni Zelanda beyaz tavşan türleri araştırma faaliyetleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu türler, doğası gereği daha az agresiftir ve diğer türlerle karşılaştırıldığında daha az sağlık sorunu yaşar. Oftalmik araştırmalarda deneysel modeller olarak tavşan modeli, en çok katarakt giderme, göz içi lens yerleştirme, kornea nakli, lazer refraktif prosedürler, implantasyon ve intra-vitreal ilaç verme gibi cerrahi müdahaleleri incelemek için kullanılır (Thomas, Bhat, & Mapara, 2012).

Domuzların fizyolojisi ve anatomisi insanlara çok benzerdir. Genomu insan genomuna fare genomundan üç kat daha yakındır. Bu yüzden insan hastalıklarının çalışılmasında model olarak tercih edilmektedir. Organ nakli çalışmaları, tıpta cerrahi eğitimi ve yeni tıbbi cihazların ve teknikler geliştirilmesi için kullanılmıştır. Domuzun hayvan modeli olarak başka bir potansiyel kullanımı, toksikoloji ve ilaç keşfi alanındadır. Domuzun derisi insan derisine çarpıcı şekilde benzerlikler gösterir. Dolayısıyla araştırılan bir maddenin deri yoluyla verilmesi transdermal formülasyonların geliştirilmesinde önemli bir husus olduğundan, bu tip çalışmalarda domuz modeli kullanılabilir (Walters & Prather, 2013).

Kediler, insanlardakine çok benzer hastalıklar sergiler. Örneğin Alzheimer hastalığı çalışmasında özellikle kedilerin yararlı olduğu bulunmuştur. Kedilerde doğal olarak meydana gelen enfeksiyon hastalıklar, benzer insan hastalıkları üzerinde araştırma yapmak için kullanılmıştır. İnsan hastalıkları modeli olarak kedi genomiklerinden faydalanılmıştır (Griffin & Baker, 2002).

Köpeklerde genom bilimi kullanılarak türlerin ne zaman ve nasıl evrimleştiği, hangi genlerin karmaşık bir hastalığa dahil olduğu gibi çok çeşitli bilimsel soruların cevapları araştırılmaktadır. Köpekler, böbrek ve böbrek hastalığı araştırmalarında özellikle yararlı modellerdir. Glokom ile ilişkili çalışmalarda da kullanılmıştır (Tomarev, 2010b).

İnsan dışı primatlar, yalnızca ilaç farmakokinetik analizinde değil, aynı zamanda insan fizyolojisine, özellikle merkezi sinir sistemindeki benzerliklerinden dolayı ilaç keşfi ve geliştirme sürecinde de büyük fayda sağlayan pahalı hayvan modelleridir. Makak maymunu da dahil olmak üzere insan olmayan primatlar, insanlara son derece benzer beslenme davranışları sergiler. Ayrıca, aynı bağırsak ve nöropeptit sistemlerinin çoğu, insanlarda olduğu gibi bu hayvanlarda da farklı durumlarda beslenmeyi kontrol eder, böylece onları yeme davranışının koşullardan nasıl etkilendiği ve hangi hormonların değiştiği değerlendirilebilir. İnsan olmayan primatlarla çalışmanın

sadece teknik zorlukları yoktur aynı zamanda finansal ve etik zorlukları da vardır (Garbarini, 2010).

Model organizma olarak bitkiler

Model bitkiler, belirli biyolojik fenomenleri araştırma kolaylığı, biyoteknoloji ve tarım bilimindeki değerleri nedeniyle seçilen, kapsamlı bir şekilde incelenen bitki türleridir. Bu bitkiler özellikle biyokimya, genetik, fizyoloji, ekoloji, evrim ve gelişme gibi araştırma alanlarında çalışılmıştır. Ayrıca bitkilerdeki bitki geliştirme, hastalık direnci, hormon regülasyonu, besin kullanım verimliliği, kuraklık, aşırı sıcaklıklar ve tuzluluk gibi abiyotik streslere tepki konularını anlamak için de model bitkiler kullanılmıştır. Çalışmalarda tercih edilen model bitkiler arasında *Arabidopsis thaliana*, Aslanağzı (*Antirrhinum*), Bezelye (*Pisum sativum*), Buğday (*Tritikum*), Domates, *Lotus japonicus*, *Medicago truncatula*, Mısır (*Zea mays*), Petunya, Pirinç (*Oryza sativa*), Soya fasulyesi ve Tütün (*Nicotiana*) bitkileri yer alır (Mysore, 2020).

Bezelye, Avusturyalı keşiş Gregor Mendel'in kalıtımı incelemek için kullandığı ve modern bitki genetiğinin temelini oluşturan ilk bitki modelidir. Bezelye üzerinde yapılan bu deneyler sayesinde insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde temel kalıtım yasaları keşfedilmiştir. Baklagiller; genom boyutu, kromozom sayısı, ploidi düzeyi ve üreme biyolojisi bakımından önemli ölçüde farklılık gösterir. Dolayısıyla daha küçük genom boyutuna sahip *Medicago truncatula* ve *Lotus japonicus* baklagil türü, baklagiller için referans alınan genetik sistemi anlamak için kullanılmıştır (Young et al., 2005). Soya fasulyesinin genomu *Lotus* ve *Medicago* genomlarından nispeten daha büyüktür. Ancak hem yaygın olarak yetiştirilmesi hem de ekonomik öneme sahip olması nedeniyle tercih edilen model olmuştur. Genomu 2010 yılında kullanıma sunulmuştur. Soya fasulyesindeki gen keşfi, karşılaştırmalı baklagil genomikleri için kaynak sağlamaktadır. Öte yandan yağ asidi içeriklerini artırmaya yönelik gen manipülasyonları üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca soya fasulyesinin rizobakteriler ve toprak mantarları ile oluşturduğu çok bileşenli modelleme, farklı alemlere ait organizmalar arasındaki sinerjistik veya antagonistik etkileşimi incelemek için kullanılmaktadır (Traore & He, 2022).

Mısır, bitki genetiği ve ıslahı alanlarındaki temel araştırmalar için ana klasik modellerden biridir. Kromozom, genom ve sitoplazma ile ilgili modifikasyonlar tanımlanmıştır. Özellikle gen mutasyonları en iyi şekilde incelenmiştir. Delesyonlar, translokasyonlar, duplikasyonlar ve inversiyonlar gibi spontan ve indüklenmiş kromozom yeniden düzenlemeleri de mısırda tespit edilmiş ve iyi çalışılmıştır. Translokasyonlar mısırdaki bağlantı gruplarını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca mısır çoğunlukla allelopatiyi incelemek

için bir model olarak kullanılır. Allelopatik modellerin kullanılması, allelokimyasal maddelerin stabilite ve sinerji mekanizmasını, etkilerinin biyotik (toprak bakterileri) ve abiyotik (sıcaklık, toprak nemi vb.) çevresel faktörlere bağımlılığını anlamaya yardımcı olmuştur. Tahıl mahsulünün iyileştirilmesi için genetik haritalama çalışmalarında mısır modeli kullanılmıştır. Öte yandan epigenetik çalışmaların araştırılmasında da modeldir (Kushanov et al., 2022).

Arabidopsis thaliana (Fare Kulağı Teresi), üzerinde en çok çalışılan beyaz çiçekli küçük bir bitkidir. Genetik deneyler için kullanışlılığı nedeniyle bir model organizma olarak kabul edilmiştir. Botanik, çimlenme, bitki büyümesi, genetik ve evrim gibi bitki bilimi ile ilişkili konularda kullanımı yaygındır. Son zamanlarda insan hastalıklarına karışan biyokimyasal ve moleküler süreçlerin incelenmesi için de kullanılmıştır. *A. thaliana* kullanılarak bitki gelişimi, evrimi, hücre içi sinyaller, biyotik ve abiyotik streslere karşı bitki tepkisi gibi biyolojik süreçlerin moleküler genetik özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Ek olarak, metabolizmanın epigenetik düzenlemesini incelemek için de kullanılmıştır. *A. thaliana*'nın *Agrobacterium tumefaciens* ile enfekte edilebilmesi, etkili bir transformasyon vektörü aracı sağlayarak *A. thaliana*'yı biyoloji laboratuvarında kullanım için çok yönlü bir model yapmaktadır (Chang, Bowman, & Meyerowitz, 2016; Koornneef & Meinke, 2010; Mohon Kar & Raichaudhuri, 2022). *Arabidopsis*'in model bir bitki olarak seçilme nedenleri:

- Kromozom sayısı azdır.
- Küçük genoma sahiptir.
- Fazla miktarlarda tohum üretir.
- Bulunduğu koşullara bağlı olarak 5-8 hafta gibi çok kısa bir sürede yaşam döngüsünü tamamlar.
- Küçük alanlarda kolayca yetiştirilebilir.
- Ekotip koleksiyonu çok fazladır.
- Ekotipler arası melezleme kolaydır. F1 soyu tam üretkendir.
- Mutant genotipler kolayca elde edilebilir.

Kaynakça

1. Adamska, M. (2016). Sponges as models to study emergence of complex animals. *Current Opinion in Genetics & Development*, *39*, 21–28. https://doi.org/10.1016/j.gde.2016.05.026
2. Adonin, L., Drozdov, A., & Barlev, N. A. (2021). Sea Urchin as a Universal Model for Studies of Gene Networks. *Frontiers in Genetics*, *11*. https://doi.org/10.3389/fgene.2020.627259
3. Ankeny, R., & Leonelli, S. (2020). *Model Organisms*. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781108593014
4. Apfeld, J., & Alper, S. (2018). *What Can We Learn About Human Disease from the Nematode C. elegans?* https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7471-9_4
5. Blount, Z. D. (2015). The unexhausted potential of E. coli. *ELife*, *4*. https://doi.org/10.7554/eLife.05826
6. Botstein, D., Chervitz, S. A., & Cherry, M. (1997). Yeast as a Model Organism. *Science*, *277*(5330), 1259–1260. https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1259
7. Braeckman, B. P., & Vanfleteren, J. R. (2007). Genetic control of longevity in C. elegans. *Experimental Gerontology*, *42*(1–2), 90–98. https://doi.org/10.1016/j.exger.2006.04.010
8. Bredell, H., Smith, J. J., Görgens, J. F., & van Zyl, W. H. (2018). Expression of unique chimeric human papilloma virus type 16 (HPV-16) L1-L2 proteins in *Pichia pastoris* and *Hansenula polymorpha*. *Yeast*, *35*(9), 519–529. https://doi.org/10.1002/yea.3318
9. Bredell, H., Smith, J. J., Prins, W. A., Görgens, J. F., & van Zyl, W. H. (2016). Expression of rotavirus VP6 protein: a comparison amongst *Escherichia coli, Pichia pastoris* and *Hansenula polymorpha*. *FEMS Yeast Research*, *16*(2), fow001. https://doi.org/10.1093/femsyr/fow001
10. Bryant, C. D., Ferris, M. T., de Villena, F. P. M., Damaj, M. I., Kumar, V., & Mulligan, M. K. (2018). Reduced Complexity Cross Design for Behavioral Genetics. In *Molecular-Genetic and Statistical Techniques for Behavioral and Neural Research* (pp. 165–190). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804078-2.00008-8
11. Bustos-Diaz, E. D. (2020). What Are Model Microorganisms? *Frontiers for Young Minds*, *7*. https://doi.org/10.3389/frym.2019.00145
12. Canales, C. P., & Walz, K. (2019). The Mouse, a Model Organism for Biomedical Research. In *Cellular and Animal Models in Human Genomics Research* (pp. 119–140). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816573-7.00006-7

13. Chang, C., Bowman, J. L., & Meyerowitz, E. M. (2016). Field Guide to Plant Model Systems. *Cell*, *167*(2), 325–339. https://doi.org/10.1016/j.cell.2016.08.031
14. Davis, R. H. (2004). The age of model organisms. *Nature Reviews Genetics*, *5*(1), 69–76. https://doi.org/10.1038/nrg1250
15. Dietrich, M. R., Ankeny, R. A., & Chen, P. M. (2014). Publication Trends in Model Organism Research. *Genetics*, *198*(3), 787–794. https://doi.org/10.1534/genetics.114.169714
16. Garbarini, N. (2010). Primates as a model for research. *Disease Models & Mechanisms*, *3*(1–2), 15–19. https://doi.org/10.1242/dmm.004861
17. Griffin, B., & Baker, H. J. (2002). Domestic Cats as Laboratory Animals. In *Laboratory Animal Medicine* (pp. 459–482). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-012263951-7/50015-6
18. Idalia, V.-M. N., & Bernardo, F. (2017). <i>Escherichia coli</i> as a Model Organism and Its Application in Biotechnology. In Escherichia coli - *Recent Advances on Physiology, Pathogenesis and Biotechnological Applications*. InTech. https://doi.org/10.5772/67306
19. Jennings, B. H. (2011). Drosophila – a versatile model in biology & medicine. *Materials Today*, *14*(5), 190–195. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70113-4
20. Kaletta, T., & Hengartner, M. O. (2006). Finding function in novel targets: C. elegans as a model organism. *Nature Reviews Drug Discovery*, *5*(5), 387–399. https://doi.org/10.1038/nrd2031
21. Karki, G. (2018a, November 8). Model organism: Bacteria as model organism.
22. Karki, G. (2018b, November 10). Yeast as a model organism in genetics, cell and molecular biology.
23. Koornneef, M., & Meinke, D. (2010). The development of Arabidopsis as a model plant. *The Plant Journal*, *61*(6), 909–921. https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2009.04086.x
24. Kushanov, F. N., Turaev, O. S., Muhammadiyev, O. A., Umarov, R. F., Rakhimova, N. M., & Mamadaliyeva, NoilabonuN. (2022). Maize (*Zea mays* L.) as a Model System for Plant Genetic, Genomic, and Applied Research. In *Model Organisms in Plant Genetics*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.104658
25. Kutluyer, F., & Aksakal, E. (2013). Sucul Model Organizmalar Ve Biyoteknolojide Kullanımı. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, *28*(2), 101–107. https://doi.org/doi:10.7161/anajas.2013.282.101

26. Meneely, P. M., Dahlberg, C. L., & Rose, J. K. (2019). Working with Worms: *Caenorhabditis elegans* as a Model Organism. *Current Protocols Essential Laboratory Techniques*, *19*(1). https://doi.org/10.1002/cpet.35
27. Modlinska, K., & Pisula, W. (2020). The Norway rat, from an obnoxious pest to a laboratory pet. *ELife*, *9*. https://doi.org/10.7554/eLife.50651
28. Mohammadi, S., Saberidokht, B., Subramaniam, S., & Grama, A. (2015). Scope and limitations of yeast as a model organism for studying human tissue-specific pathways. *BMC Systems Biology*, *9*(1), 96. https://doi.org/10.1186/s12918-015-0253-0
29. Mohon Kar, M., & Raichaudhuri, A. (2022). Overview of *Arabidopsis* as a Genetics Model System and Its Limitation, Leading to the Development of Emerging Plant Model Systems. In *Model Organisms in Plant Genetics*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.99818
30. Müller, B., & Grossniklaus, U. (2010). Model organisms - A historical perspective. *Journal of Proteomics*, *73*(11), 2054–2063. https://doi.org/10.1016/j.jprot.2010.08.002
31. Mysore, K. (2020, October). Model Plants and Why They Are Important for Ranch Research.
32. Padilla-Carlin, D. J., McMurray, D. N., & Hickey, A. J. (2008). The guinea pig as a model of infectious diseases. *Comparative Medicine*, *58*(4), 324–340.
33. Perlman, R. L. (2016). Mouse Models of Human Disease: An Evolutionary Perspective. *Evolution, Medicine, and Public Health*, eow014. https://doi.org/10.1093/emph/eow014
34. Petroi, D., Popova, B., Taheri-Talesh, N., Irniger, S., Shahpasandzadeh, H., Zweckstetter, M., … Braus, G. H. (2012). Aggregate Clearance of α-Synuclein in Saccharomyces cerevisiae Depends More on Autophagosome and Vacuole Function Than on the Proteasome. *Journal of Biological Chemistry*, *287*(33), 27567–27579. https://doi.org/10.1074/jbc.M112.361865
35. Rahman Khan, F., & Sulaiman Alhewairini, S. (2019). Zebrafish (*Danio rerio*) as a Model Organism. In *Current Trends in Cancer Management*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.81517
36. Terada, S., Kinjo, M., & Hirokawa, N. (2000). Oligomeric Tubulin in Large Transporting Complex Is Transported via Kinesin in Squid Giant Axons. *Cell*, *103*(1), 141–155. https://doi.org/10.1016/S0092-8674(00)00094-5

37. Thomas, B., Bhat, K., & Mapara, M. (2012). Rabbit as an animal model for experimental research. *Dental Research Journal*, *9*(1), 111. https://doi.org/10.4103/1735-3327.92960
38. Tomarev, S. I. (2010a). Animal Models of Glaucoma. In *Encyclopedia of the Eye* (pp. 106–111). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374203-2.00120-2
39. Tomarev, S. I. (2010b). Animal Models of Glaucoma. In *Encyclopedia of the Eye* (pp. 106–111). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374203-2.00120-2
40. Traore, S. M., & He, G. (2022). Soybean as a Model Crop to Study Plant Oil Genes: Mutations in FAD2 Gene Family. In *Model Organisms in Plant Genetics*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.99752
41. Tullio, V. (2022). Yeast Genomics and Its Applications in Biotechnological Processes: What Is Our Present and Near Future? *Journal of Fungi*, *8*(7), 752. https://doi.org/10.3390/jof8070752
42. Walters, E. M., & Prather, R. S. (2013). Advancing swine models for human health and diseases. *Missouri Medicine*, *110*(3), 212–215.
43. Yamaguchi, M., & Yoshida, H. (2018). *Drosophila as a Model Organism*. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0529-0_1
44. Yokoyama, M. (2020, May 27). C. elegans as a Model Organism.
45. Younes, S., Al-Sulaiti, A., Nasser, E. A. A., Najjar, H., & Kamareddine, L. (2020). Drosophila as a Model Organism in Host–Pathogen Interaction Studies. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, *10*. https://doi.org/10.3389/fcimb.2020.00214
46. Young, N. D., Cannon, S. B., Sato, S., Kim, D., Cook, D. R., Town, C. D., … Tabata, S. (2005). Sequencing the Genespaces of *Medicago truncatula* and *Lotus japonicus*. *Plant Physiology*, *137*(4), 1174–1181. https://doi.org/10.1104/pp.104.057034

Karbon Kuantum Noktalar: Sentez, Karakterizasyon ve Uygulama Alanları

Murat ACAR

Dr., Iğdır Üniversitesi, 0000-0002-9871-8007

1. Karbon Kuantum Noktalar:

Adından da anlaşılacağı gibi sıfır boyutuna sahip 10 nm' den küçük, çoğunluğu karbon atomlarından oluşan nanomalzemelere karbon kuantum noktalar denir. Karbon kuantum noktalar bilimsel literatürde karbon kuantum dotlar (CQDs) ve karbon dotlar (CDs) gibi islimlerle ifade edilmektedir. Karbon atomları kimyasal olarak sp^2/sp^3 hibritleşmesi yaptığı bilimsel olarak belirlenmiştir. Karbon kuantum noktaların 3 farklı yapıya sahip olduğu bilinmektedir bunlar amorf, kristal ya da kısmi kristal yapılardır. Genellikle CQDs'lar amorf yapıdayken, grafenden çıkılarak yukarıdan aşağı üretim metodu ile üretilen grafen kuantum dotlar (GQDs) kristal yapıdadır. Karbon dotlar (CDs) ise çoğunlukla amorf ya da kısmi kristal yapıya sahiptir [1].

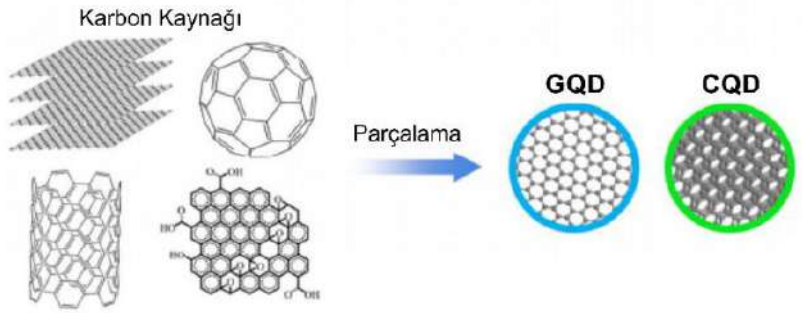
Karbon kuantum noktalardan çok daha eski olan yarıiletken kuantum noktalar eşsiz floresans özelliğinden dolayı başta tıp ve biyoloji olmak üzere birçok alanda heyecan uyandırmış ve bilim insanlarının ilgi odağı olmuştur. Tıbbı görüntüleme, ilaç taşınımı ve kanser tedavisi gibi araştırmaların *in vitro* ve *in vivo* çalışmalarında kullanılan ağır meallerin (Cd, Hg, Pb vb.) toksik etkisinin insan sağlığı ve çevreye verdiği zararlardan dolayı kullanımında ciddi sınırlamalar oluşturabilir. Karbon kuantum noktaların yarıiletken kuantum noktalara göre fluoresans özellikleri daha zayıf olmasına rağmen toksik etki göstermemesi, çevreci olmaları ve insan sağlığına herhangi bir olumsuz yan etkilerinin gözlemlenmemesi araştırmacıları karbon kuantum noktalara yönlendirmiştir.

Karbon kuantum noktalarının tarihçesi çok eski olmamakla birlikte 2004 yılında ilk olarak Xu ve arkadaşları tarafından, preperatif elektroforez ile tek duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılmasıyla keşfedilmiştir [2]. Daha sonra bir karbon kaynağının lazer ablasyonu ile elde edilen karbon kuantum noktalarının uyarma dalga boyuna bağlı olarak emisyon enerjilerinin değiştiği görülmüştür [3].

Karbon kuantum noktaların üretiminin daha ucuz ve kolay olması, yüzeylerinin daha kolay fonksiyonlandırılabilmeleri, sulu ortamda çözünmeleri, elektro-optik özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilmesi, toksik özelliklerinin düşük olması nedeniyle biyo-uyumluluklarının iyi olması karbon kuantum noktalar üzerine ilginin artmasına neden olmuştur [4,5]. Karbon kuantum noktaların çevreci oluşu ve üstün optik, elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinden dolayı son yıllarda biyomedikal, optronik, fotovoltaik, kataliz ve sensörler gibi birçok konuda uygulama alanı bulmuştur [6,7]. Karbon kuantum noktaların bu özelliğinden dolayı geleneksel yarıiletken kuantum noktalara iyi bir alternatif olmuşlardır.

2. Karbon kuantum noktaların sentezi

Karbon kuantum noktaların sentezi yukarıdan–aşağıya (top-down approach) ya da aşağıdan-yukarı (bottom-up approach) olmak üzere iki temel yaklaşımla gerçekleşir. Bu sentez yöntemleri temsili olarak şekil 1 ve şekil 2'de gösterilmiştir [8]. Bu sentez yöntemleri ile istenilen amaca uygun olarak istenilen boyut ve şeklin ayarlanmasına olanak sağlar, ayrıca istenilen fonksiyonel gruplar ile yüksek floresans kuantum verimlerine sahip GQD ve CQD'lar elde edilmiş olur. Şekil 1'de gözüktüğü gibi grafit, grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler, karbon fiberler ve hatta kömür gibi çeşitli büyük karbon materyaller yukarıdan-aşağıya sentez yaklaşımıyla fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal işlemler yardımıyla parçalanması sonucu GQDs ve CQDs'ların elde edilmesi mümkündür. Bu yöntemle asidik oksidasyon, hidrotermal ve elektrokimyasal muamele sonucu nano yapıda karbon kuantum noktaların elde edilmesi mümkündür [9].



Şekil 1. Yukarıdan-aşağı yaklaşım metoduyla sentezlenen GQD ve CQD'ların temsili görüntüsü

Şekil 2'deki aşağıdan-yukarıya elde etme yaklaşımında ise polifenilen, sitrik asit, glikoz, benzen gibi karbon kaynaklarının nano boyutlara büyütülmesi ile karbon kuantum noktaların sentezin mümkündür. Bu yöntemde elde edilen karbon kuantum noktaların boyutları ve optik özellikleri, sentez sırasında uygulanan sıcaklık, zaman ve heteroatom içeriğinin değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir [10,11].

Şekil 2. Aşağıdan-yukarıya yaklaşım metoduyla sentezlenen GQD ve CQD'ların temsili görüntüsü

Birçok bileşik ve doğal materyalden farklı sentez yöntemleri ile karbon kuantum noktaları elde etmek mümkündür. Yeşil sentez (green synthesis) yöntemleri son zamanlarda hem ucuz hem de sağlık açısından zararsız olmasından dolayı araştırmacılar tarafından çokça kullanılmaktadır. Doğal ürünlerden elde edilen karbon kuantum noktalara örnekler verecek olursak ipek kozası, bal, yumurta, karpuz kabuğu, muz suyu, lahana, arı poleni, mango, Arap sakızı, mum kurumu, patates, süt, soya fasulyesi, karides yumurtası, elma suyu, çilek suyu, çimen vb. birçok doğal karbon kaynağı karbon kuantum noktaların üretininde kullanılmıştır [12].

3. Karbon Kuantum Noktaların Karakterizasyon:

Absorpsiyon: Sentezlenen karbon kuantum noktalara öncelikle absorpsiyon spektrumuna bakılarak karbon kuantum noktaların oluşup oluşmadığına karar verilir. Karbon kuantum noktaların UV ve görünür bölgedeki spektrumlarında yarıiletken kuantum noktalara benzer batlar verir. Ancak karbon kaynağına bağlı olarak değişim göstermektedir. CQDs'ların absopsiyon spektrumlarında C=C çift bağlarının π-π* ve C=O çift bağlarının n-π*geçişlerinden kaynaklanan omuzlar gözükebilir.

Floresans: Karbon kuantum noktaların en önemli özelliği olan floresans emisyonu sayesinde hem CQDs'ların karakterizasyonu hem de güncel uygulama alanlarına yönelik çalışmalar gerçekleştirilebilir. Karbon kuantum noktaların floresans özellikleri uyarma dalga boyuna göre değişiklik göstermektedir. Bunun nedeni tam bilinmemekle birlikte farklı farklı açıklamalar getirilmiştir. Birinci olarak farklı boyuttaki nanoparçacıkları bir arada olmasının kuantum etkisinden kaynaklandığı, ikincisi CQDs'ları oluşturan nanoparçacıklarının farklı yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olmasından kaynaklandığı ve son olarak da yüzey pasivasyonudur.

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi FTIR: Sentezlenen karbon kuantum noktalarının kalitatif yüzey analizleri için FTIR spektrumlarının

bakılması gerekir. FTIR spektrumları CQDs yüzeyine bağlı olabilecek fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verecektir. Bu fonksiyonel gruplara ait (-C=O, -COOH, -C-N, -NH2 ve –OH) titreşim bandları CQDs'ların yapısını aydınlatmada yardımcı olacaktır.

X-Işını fotoelekron spektroskopisi XPS: Bu spektroskopinin temelinde, CQDs yüzeyinin nanometrik derinliğindeki elementlerin kombinasyonu, basit formülü ve CQDs'ların kimyasal ve elektronik halleri hakkında bilgiler verir. C, O, N vb. elementlerin yüzeydeki çekirdek elektronlarının bağ enerjilerinden sentezlenen karbon kuantum noktaların elementel kompozisyonu ve fonksiyonel grupları belirlenmiş olur. XPS ve FTIR birbirlerini doğrular şekilde olmalıdır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımıyla metoduyla sentezlenen karbon kuantum noktaların elementel kompozisyonun belirlenmesinde çok önemli rol oynamaktadır.

Geçirimli elektron mikroskobu TEM: Bu mikroskoptan alınan görüntüler çözelti ortamındaki karbon kuantum noktaların nanometrik büyüklükteki morfoloji ve yapısı hakkında bilgiler vermektedir. TEM görüntülerinden kaç nanometrelik büyüklüğe sahip olduğu ve homojen olup olmadığı hakkında bilgiler elde ederiz.

4. Karbon Kuantum Noktaların Uygulama Alanları

Biyogörüntüleme: Karbon kuantum noktaların hem floresans özelliği hem de toksik olmamasından dolayı biyolojik ortamların *in vivo* ve *in vitro* çalışmalarında hücre ve dokuların multimodal biyogörüntüleme nanomalzemesi olarak kullanılabileceği bildirilmiştir[3,13,14].

Biyoalgılayıcılar: Karbon kuantum noktaların su ortamındaki iyi çözünürlüğü ve yüzeyinin istenildiği gibi motife edilmesinden dolayı biyolojik maddelere yüksek afinite göstermektedir. Ayrıca biyouyumluluğu, hücre zarlarından kolaylıkla geçmeleri ve yüksek fotostabilitelerinden dolayı biyosensör olarak kullanılmaktadırlar. CQD tabanlı biyosensörlere, glikoz [15], nükleik asid [16] ve hücresel bakırın [17] belirlenmesi mümkün kılınmıştır.

İlaç taşıma sistemleri: Karbon kuantum noktalara ilaç etken maddesinin bağlanması sonucu ilaç iletimi ve ilacın etkilerinin floresans görüntüleme sistemiyle izlenmesine olanak sağladığı görülmüştür. Li ve arkadaşları 2010 [18] amin grubu içeren CQDs sentezlemiş ve yüzeyine bir antikanser ajanın (oksideoksaliplatin, oksa (IV) -COOH) bağlanması ile çok fonksiyonlu bir teranostik ajan (CD-Oksa) hazırlanmıştır. Bu ajanın *İn vitro* sonuçları, CD-Oxa'nın antikanser etkilere sahip olduğunu göstermiştir. CD-Oxa'nın floresan sinyali biyogörüntüleme yardımıyla izlenmiş ve *İn vivo olarak* ilacın dağılımı, enjeksiyon zamanını ve ilacın dozajı belirlemeye çalışılmıştır [19].

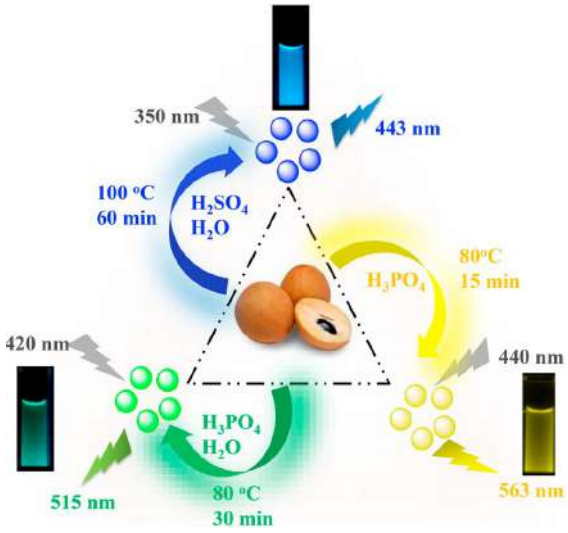
Optronik: Karbon kuantum noktaların sahip olduğu eşsiz elektronik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili uygulamalarında [20,21], süperkapasitörlerde [22] ve ışık yayan diyotlarda LED [23] kullanılmıştır. Ayrıca karbon kuantum noktaların fotokatalitik, elektrokatalitik performansları ve fotoelektrokimyasal yolla hidrojen üretimi üzerine araştırmalar yapılmıştır [24].

Kimyasal sensörler: Karbon kuantum noktaların bulunduğu ortama analitlerin eklenmesiyle floresans yoğunluğundaki değişimlerin artırıcı (turn on) veya azaltıcı (turn off) etkilerinin izlenmesiyle kimyasal sensör çalışmaları yapılmıştır. Kiyasal sensör çalışmalarında kullanılan bazı analitler DNA, $PO4^{3-}$ [25], trombin [26], nitrit [27], glikoz [15], biyotiyol [28], Fe^{3+} [29], Ag^{+} [30], Hg^{2+}[28,31] ve Cu^{2+} [32] vb. sıralanabilir. Bu türlere karşı yüksek hassasiyet ve seçicilik gösterdiğinden kalitatif ve kantitatif çalışmalar yapılmıştır[33].

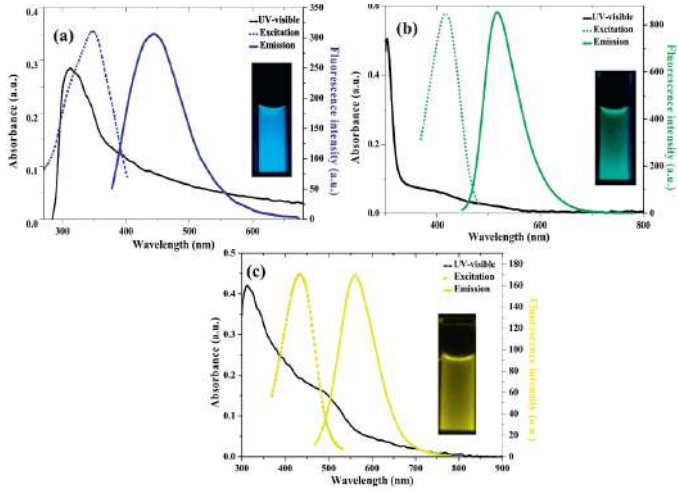
5. Örnek Çalışma

Jigna R. ve arkadaşları [34]**32** karbon kuantum noktaları *Manilkara zapota* meyvesinden hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Oksitleyici ajan olarak H_2SO_4 ve H_3PO_4 kullanmışlardır. Bu ajanlar yardımıyla mavi, yeşil ve sarı emisyon yapan karbon kuantum noktaları elde etmişlerdir. Bu CQDs'ların karakterizasyonu absorpsiyon, floresans, FTIR spektroskopisi ve TEM görüntüleri alınarak yapılmıştır. Daha sonra bakteri ve mantar hücrelerinin biyogörüntülemesi gerçekleştirmiştir. Şekil 4'de karbon kuantum noktaların sentezinin şematik prosedürü verilmiştir. Şekil 5.de ise CQDs'ların absopsiyon ve emisyon spektrumları gösterilmiştir. Fonksiyonel grupların ve boyutunun etkisiyle absorpsiyon ve floresans spekrumları yüksek dalgaboyuna doğru kaymaktadır. Sentezlenen CQDs'ların floresans kuantum verimleri mavi, yeşil ve sarı için sırasıyla 5.7, 7.9 ve 5,2 % olduğu bulunmuştur. Hazırlanan CQDs'lar çözelti içinde çok iyi dağıldığı ve ortalama büyüklükleri TEM görüntülerinden (şekil 7) belirlenmiştir. Mavi, yeşil ve sarı CQDs'ın boyutları sırasıyla

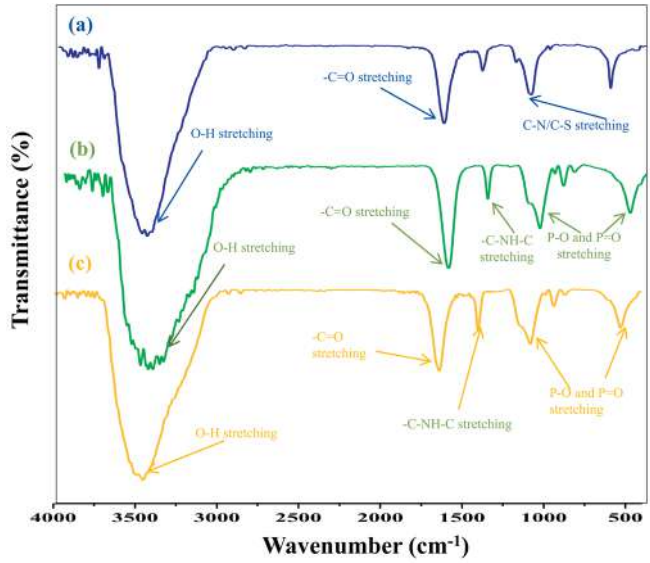
1.9, 2.9 ve 4.5 nm bulunmuştur. Ayrıca bu CQDs'ları biyogörüntüleme amacıyla bakteri ve mantar hücrelerine uygulamışlardır (şekil 8). Hazırlanan CQDs'ların hücreleri çok iyi boyadığı görülmektedir.



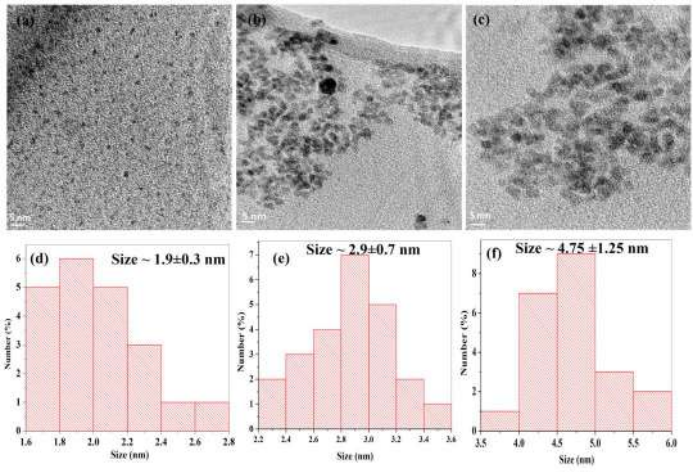
Şekil 4. *Manilkara zapota* meyvesinden elde edilen mavi, yeşil ve sarı CQDs'ların üretim basamağını gösteren prosedür şeması



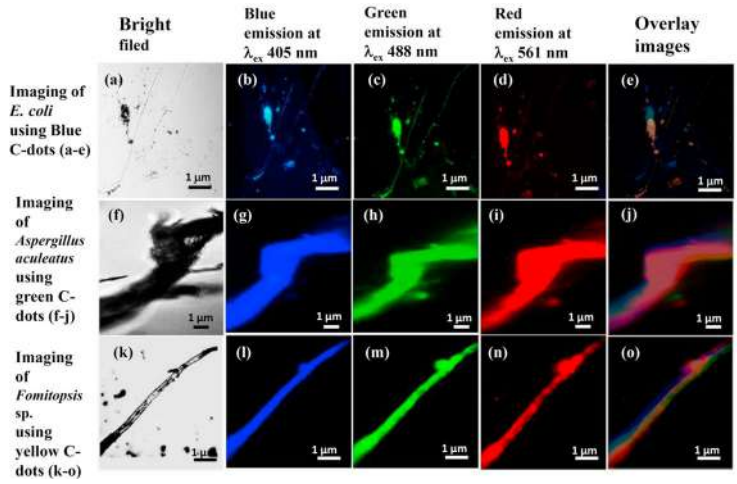
Şekil 5. Mavi yeşil ve sarı CQDs'ların absorpsiyon ve floresans spekrumları



Şekil 6. Mavi, yeşil ve sarı CQDs'ların FT-IR spektrumu



Şekil 7. Mavi, yeşil ve sarı CQDs'ların TEM görüntüleri ve boyut dağılımı



Şekil 8. Mavi, yeşil ve sarı CQDs'ların bakteri ve mantar hücrelerinin biyogörüntüleri

Bu çalışmadan da anlaşıldığı üzere karbon kuantum noktaların üstün özelliklerinden dolayı son 15 yılda araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Yeni sentezlenen karbon kuantum noktaların birçok alanda yeni gelişmeler sağlayacağı açıktır.

Kaynaklar:

1. Akbar, K., Moretti, E., Vomiero, A., 2021. Carbon dots for photocatalytic degradation of aqueous pollutants: recent advancements. Advanced Optical Materials, 9 (17): 2100532.

2. Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., Scrivens, W. A., 2004. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. Journal of the American Chemical Society, 126 (40): 12736-12737.

3. Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A., Pathak, P., Meziani, M. J., Harruff, B. A., Wang, X., Wang, H., Luo, P. G., Yang, H., Kose, M. E., Chen, B., Veca, L. M., Xie, S. Y. 2006. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence, J. Am. Chem. Soc., 128 (24), 7756-7757

4. Dong, Y., Lin, J., Chen, Y., Fu, F., Chi, Y., Chen, G., 2014. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. Nanoscale 6, 7410–7415.

5. Copur F., 2021. Florojenik kiral sensor uygulamalari icin karbon kuantum noktalarin sentezi ve karakterizasyonu. Necmettin Erbakan University (Turkiye), 18-22

6. Shen, J., Zhu, Y., Yang, X., Li, C., 2012. Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. Chem. Commun. 48, 3686.

7. Zhao, A., Chen, Z., Zhao, C., Gao, N., Ren, J., Qu, X., 2015. Recent advances in bioapplications of C-dots. Carbon 85, 309-327

8. Zhu, S., Song, Y., Wang, J., Wan, H., Zhang, Y., Ning, Y., Yang, B., 2017. Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state. Nano Today 13, 10–14.

9. Wang, D., Chen, J.F., Dai, L., 2015. Recent advances in graphene quantum dots for fluorescence bioimaging from cells through tissues to animals. Part. Part. Syst.Charact. 32, 515–523.

10. Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Wu, Y., Liu, Y., Jiang, Q., Gu, S., 2015. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. Adv. Colloid Interface Sci. 221, 41–59.

11. Zheng, X.T., Ananthanarayanan, A., Luo, K.Q., Chen, P., 2015. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications. Small. 11,14, 1620-1636.

12. Biçer, A., Biçer, B.K., 2020. Kırmızı Soğandan Karbon Kuantum Noktaların entezi ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman

Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences Volume 24, Issue 1, 48-56,

13. Cao, L., Wang, X., Meziani, M. J., Lu, F., Wang, H., Luo, P. G., Lin, Y., Harruff, B. A.,Veca, L. M., Murray, D., Xie, S. Y. ve Sun, Y. P., 2007, Carbon dots formultiphoton bioimaging, *J Am Chem Soc*, 129 (37), 11318-11319.

14. Yang, S. T., Cao, L., Luo, P. G., Lu, F., Wang, X., Wang, H., Meziani, M. J., Liu, Y., Qi, G. ve Sun, Y. P., 2009, Carbon dots for optical imaging in vivo, J Am Chem Soc, 131 (32), 11308-11309.

15. Shi, W., Wang, Q., Long, Y., Cheng, Z., Chen, S., Zheng, H. ve Huang, Y., 2011,Carbon nanodots as peroxidase mimetics and their applications to glucose detection, *Chemical Communications*, 47 (23), 6695-6697.

16. Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., Lian, S., Tsang, C. H., Yang, X. Ve Lee, S. T., 2010. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design, *Angew Chem Int Ed Engl*, 49 (26), 4430-4434.

17. Zhu, A., Qu, Q., Shao, X., Kong, B. ve Tian, Y., 2012. Carbon-Dot-Based Dual-Emission Nanohybrid Produces a Ratiometric Fluorescent Sensor for In Vivo Imaging of Cellular Copper Ions, *Angewandte Chemie*, 124 (29), 7297-7301.

18. Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., Lian, S., Tsang, C. H., Yang, X. veLee, S. T., 2010. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots andphotocatalyst design, *Angew Chem Int Ed Engl*, 49 (26), 4430-4434.

19. Cheng, Z., Al Zaki, A., Hui, J. Z., Muzykantov, V. R. ve Tsourkas, A., 2012,Multifunctional nanoparticles: cost versus benefit of adding targeting and imaging capabilities, *Science*, 338 (6109), 903-910.

20. Mirtchev, P., Henderson, E. J., Soheilnia, N., Yip, C. M. ve Ozin, G. A., 2012, Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO2 solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (4), 1265-1269.

21. Huang, J. J., Zhong, Z. F., Rong, M. Z., Zhou, X., Chen, X. D. ve Zhang, M. Q., 2014, An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency, *Carbon*, 70, 190-198.

22. Zhu, Y., Ji, X., Pan, C., Sun, Q., Song, W., Fang, L., Chen, Q. ve Banks, C. E., 2013. A carbon quantum dot decorated RuO 2 network: outstanding supercapacitances under ultrafast charge and discharge, *Energy & Environmental Science*, 6 (12), 3665-3675.

23. Guo, X., Wang, C.-F., Yu, Z.-Y., Chen, L. ve Chen, S., 2012, Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes, *Chemical Communications*, 48 (21), 2692-2694

24. Sargin, I., Yanalak, G., Arslan, G. ve Patir, I. H., 2019, Green synthesized carbon quantum dots as TiO2 sensitizers for photocatalytic hydrogen evolution, *international journal of hydrogen energy*, 44 (39), 21781-21789.

25. Zhao, H. X., Liu, L. Q., Liu, Z. D., Wang, Y., Zhao, X. J. ve Huang, C. Z., 2011, Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off–on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots, *Chemical Communications*, 47 (9), 2604-2606.

26. Liu, J., Li, J., Jiang, Y., Yang, S., Tan, W. ve Yang, R., 2011, Combination of π–π stacking and electrostatic repulsion between carboxylic carbon nanoparticles and fluorescent oligonucleotides for rapid and sensitive detection of thrombin, *Chemical Communications*, 47 (40), 11321-11323.

27. Lin, Z., Xue, W., Chen, H. ve Lin, J. M., 2011, Peroxynitrous-acid-induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots for nitrite sensing, *Anal Chem*, 83 (21), 8245-8251.

28. Zhou, L., Lin, Y., Huang, Z., Ren, J. ve Qu, X., 2012, Carbon nanodots as fluorescence probes for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg2+ and biothiols in complex matrices, *Chemical Communications*, 48 (8), 1147-1149.

29. Senol, A. M., Bozkurt E., 2020. Facile green and one-pot synthesis of seville orange derived carbon dots as a fluorescent sensor for Fe3+ ions. Microchemical Journal 159, 105357.

30. Li, H., Zhai, J. ve Sun, X., 2011. Sensitive and selective detection of silver(I) ion in aqueous solution using carbon nanoparticles as a cheap, effective fluorescent sensing platform, *Langmuir*, 27 (8), 4305-4308.

31. Li, H., Zhai, J., Tian, J., Luo, Y. ve Sun, X., 2011b, Carbon nanoparticle for highly sensitive and selective fluorescent detection of mercury(II) ion in aqueous solution, *Biosens Bioelectron*, 26 (12), 4656-4660.

32. Liu, S., Tian, J., Wang, L., Zhang, Y., Qin, X., Luo, Y., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O. ve Sun, X., 2012. Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to 72 nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions, *Adv Mater*, 24 (15), 2037-2041.

33. Mahmood L. S. M., 2019. Yeşil sentezle malva sylvestris'ten Karbon kuantum noktaların eldesi, vankomisin yüklü kalsiyum aljinat filmlerinin hazırlanması ve in vitro ilaç salınım özelliklerinin incelenmesi. Selçuk Üniversitei Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Konya 14-15

34. Bhamore J. R., Jhab S., Park T. J., Kailasa S. K., 2019. Green synthesis of multi-color emissive carbon dots from Manilkara zapota fruits for bioimaging of bacterial and fungal cells. Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology 191,150–155.

Alkanna orientalis Türünde Bazı Biyosistematik Çalışmalar

Betül İNCE [1], Onur KOYUNCU[2*]

1Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Fakültesi,
Biyoloji Bölümü, Eskişehir, Türkiye
ORCID 0000-0003-2017-7551
2Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Biyoloji Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye
ORCID 0000-0002-0364-6638
**Corresponding Author:*
E-mail: onurkoyuncu72@gmail.com

GİRİŞ VEAMAÇ

Türkiye Avrupa-Sibirya, İran-Turan ve Akdeniz olmak üzere 3 farklı fitocoğrafik bölgenin kesişim yerinde bulunmaktadır. Bunun yanı sıra farklı toprak, yeryüzü şekillerinin olması, Asya ve Avrupa kıtaları arasında köprü görevi görmesi, birçok türün gen merkezi olması, endemik bitkilerin fazla olması ülkemizin biyoçeşitlilik açısından zengin olma nedenleri arasındadır [1].

Boraginaceae familyası dünyada yaklaşık 90 cins yaklaşık 1600-1700 tür içeren, subtropikal, tropikal ve ılıman iklimlerde yayılış gösterir [2,3]. Geçmiş yıllarda Boraginaceae familyası için Magnoliopsida sınıfının Lamiales takımındaki üyelerle gövdelerinin 4 köşeli olmaması, 4 nutletli meyve benzerliğinden dolayı o gruba yerleştirilmişti daha sonra 1990'lı yıllarda yapılan moleküler çalışmalarla Boraginaceae familyasının bağımsız olarak çıktığı belirlenmiştir [3,4].

Boraginaceae familyası dünyada yaklaşık 90 cins yaklaşık 1600-1700 tür içeren, subtropikal, tropikal ve ılıman iklimlerde yayılış gösterir [2-4]. Geçmiş yıllarda Boraginaceae familyası için Magnoliopsida sınıfının Lamiales takımındaki üyelerle gövdelerinin 4 köşeli olmaması, 4 nutletli meyve benzerliğinden dolayı o gruba yerleştirilmişti daha sonra 1990'lı yıllarda yapılan moleküler çalışmalarla Boraginaceae familyasının bağımsız olarak çıktığı belirlenmiştir [3,4].

Alkanna cinsinde, bazı sistematik, anatomik, morfolojik, etnobotanik, tıbbi kullanım, moleküler biyoloji, ekolojik boyalar, antibakteriyal çalışmalar yapılmıştır [5-12].

Alkanna cinsinde, bazı sistematik, anatomik, morfolojik, etnobotanik, tıbbi kullanım, moleküler biyoloji, ekolojik boyalar, antibakteriyal çalışmalar yapılmıştır [10-16].

Araştırmamızda incelenen *Alkanna* cinsi İran-Turan flora bölgesinde yer alan ve diğer ülkelere kıyasla yarısından fazlasının ülkemizde bulunan Boraginaceae familyasına ait bir bitkidir. Cins ismi ilk kez Tausch tarafından kullanılmış olup Boisser, Post ve Dinsmore tarafından çalışmalara devam edilmiştir [3,4]. *Alkanna* cinsi *Onosma* cinsinden sonra gelen Boraginaceae familyasının 2. büyük cinsidir [1-3]. *Alkanna'* nın ülkemizde 39 türü, 6 varyete, 3 alttürü olup 32 tanesi endemiktir. Komşu ülkeler ve Avrupa ülkelerine bakıldığında *Alkanna* cinsi tür ve endemizm oranı ve Dünya'da yayılışına bakıldığında yarısından fazlasının sadece ülkemizde yetişmesi ülkemizin *Alkanna* cinsi için gen merkezi olduğunu gösterir (Sümbül, 1944). *Alkanna* cinsi ülkemizin farklı bölgelerinde havacivaotu, tosbağaotu, boyaotu, kökotu ve kanburuyan gibi yöresel adlarla anılmaktadır [17-20]. *Alkanna* cinsindeki bitkiler için revizyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar ilk olarak Rechinger tarafından yapılan Avrupa

revizyonudur. A. Huber Morath tarafından ise 1978'de Flora of Turkey deki *Alkanna* türleri için revizyon yapılmıştır ancak bu revizyon çalışması Sümbül tarafından yinelenmiştir çünkü teşhis anahtarı ihtiyaca cevap vermemektedir, yapılan bu revizyon çalışması sonucunda ise Sümbül tarafından 2 yeni tür ilave edilmiş olup şüpheli türler bulunmuştur [3,4].

Araştırmamıza konu olan *Alkanna orientalis* var. *leucantha* Dünya'nın her yerinde kabul görülen biyoçeşitliliğin korunmasında rehber olarak görülen Dünya Doğa ve Doğal Kaynakları Koruma Derneği kısaltılmış hali ile IUCN Kırmızı Listesi'nde neredeyse tükenmekte olan endemik bir bitki olup *Alkanna orientalis* var. *orientalis* ise yöresel adı ile sarısormuk olan olarak adlandırılan geniş yayılıma sahip bir bitkidir. Bizim bu araştırmayı yapmamızdaki amaç Türkiye'de bu türlerin biyosistematiği hakkında araştırma yapılmamasıdır.

Araştırmamızda incelenen *Alkanna* cinsi İran-Turan flora bölgesinde yer alan ve diğer ülkelere kıyasla yarısından fazlasının ülkemizde bulunan Boraginaceae familyasına ait bir bitkidir. Cins ismi ilk kez Tausch tarafından kullanılmış olup Boisser, Post ve Dinsmore tarafından çalışmalara devam edilmiştir [3,4]. *Alkanna* cinsi *Onosma* cinsinden sonra gelen Boraginaceae familyasının 2. büyük cinsidir [3,4]. *Alkanna'* nın ülkemizde 39 türü, 6 varyete, 3 alttürü olup 32 tanesi endemiktir. Komşu ülkeler ve Avrupa ülkelerine bakıldığında *Alkanna* cinsi tür ve endemizm oranı ve Dünya'da yayılışına bakıldığında yarısından fazlasının sadece ülkemizde yetişmesi ülkemizin *Alkanna* cinsi için gen merkezi olduğunu gösterir. *Alkanna* cinsi ülkemizin farklı bölgelerinde havacivaotu, tosbağaotu, boyaotu, kökotu ve kanburuyan gibi yöresel adlarla anılmaktadır [20-24].*Alkanna* cinsindeki bitkiler için revizyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar ilk olarak Rechinger tarafından yapılan Avrupa revizyonudur. A. Huber Morath tarafından ise 1978'de Flora of Turkey deki *Alkanna* türleri için revizyon yapılmıştır ancak bu revizyon çalışması Sümbül tarafından yinelenmiştir çünkü teşhis anahtarı ihtiyaca cevap vermemektedir, yapılan bu revizyon çalışması sonucunda ise Sümbül tarafından 2 yeni tür ilave edilmiş olup şüpheli türler bulunmuştur [3,4].

Araştırmamıza konu olan *Alkanna orientalis* var. *leucantha* Dünya'nın her yerinde kabul görülen biyoçeşitliliğin korunmasında rehber olarak görülen Dünya Doğa ve Doğal Kaynakları Koruma Derneği kısaltılmış hali ile IUCN Kırmızı Listesi'nde neredeyse tükenmekte olan endemik bir bitki olup *Alkanna orientalis* var. *orientalis* ise yöresel adı ile sarısormuk olan olarak adlandırılan geniş yayılıma sahip bir bitkidir. Araştırmamıza konu olan 2 tür bitkinin genel özellikleri ve yapılan çalışmalar hakkında bilgi literatür kısmında verilecektir.

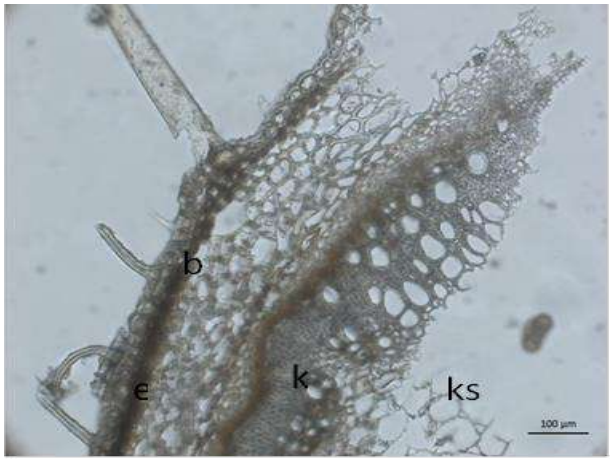
BULGULAR ve TARTIŞMA

Anatomik Bulgular

Alkanna orientalis var. *orientalis* (L.) Boiss

Gövde Anatomisi

Gövde mikroskop görüntülerinin farklı yakınlıklarda çekilmiş görüntüleri aşağıda verilmiştir. Çektiğimiz fotoğraflarda gövdede bulunan basit tüyler belirgin bir şekilde görülmektedir. Hemen altında koruyucu özellikteki fotosentez yeteneği olmayan epidermis hücreleri bulunmaktadır. Epidermis ve iletim demetleri arasında bulunan korteks hücreleri hemen altında ise dış kısımda canlı hücrelerden oluşan organik madde taşınmasından sorumlu floem, iç kısımda su ve minerallerin taşınmasından sorumlu cansız hücrelerden oluşan ksilem bulunmaktadır.



Şekil 1 *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in gövde enine kesiti

Şekil 2. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in gövde enine kesiti

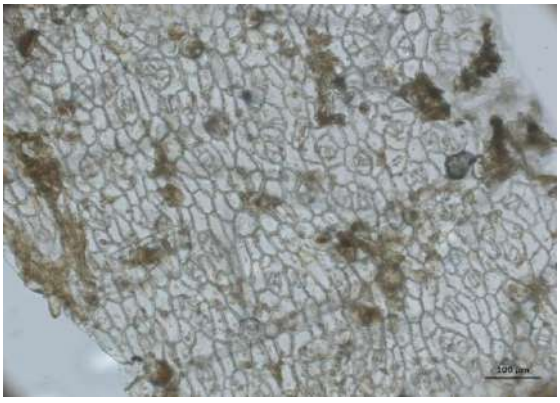
Yaprak EnineKesiti

Yaprak enine kesitine bakıldığında basit ve salgı tüyleri göze çarpmaktadır hemen altında fotosentez yeteneği olmayan epidermis tabakası görülmektedir. Epidermis tabakasının altında aralarında boşluk olan, büyük şekilli fotosentez yapan palizat parankimaları görülmektedir. Korteks tabakası ve madde alışverişinin sağlayan ksilem ve floem elemanları da görülmektedir

Şekil 3. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in yaprak enine kesit

Yaprak Alt Yüzey Kesiti

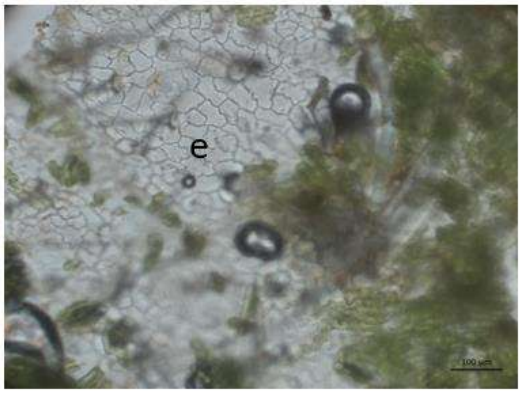
Yaprak alt yüzey anatomisinin mikroskop görüntüleri farklı yakınlıklarda çekilmiştir. Bu görüntülere bakıldığında büyük boyutta hava boşluğunun olmadığı epidermis hücreleri görülmektedir. Ara ara komşu hücrelerden oluşan, gaz alışverişini sağlayan fotosentez yapabilen ve canlı stoma hücreleri görülmektedir. Kesite bakıldığında yeşil renkteki klorofil pigmentleri de görülmektedir.



Şekil 4. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in yaprak alt yüzey kesiti

Yaprak Üst Yüzey Kesiti

Kesit örneğine bakıldığında klorofil pigmenti içeren palizat parankimaları ve kromoplast örnekleri görülmektedir.

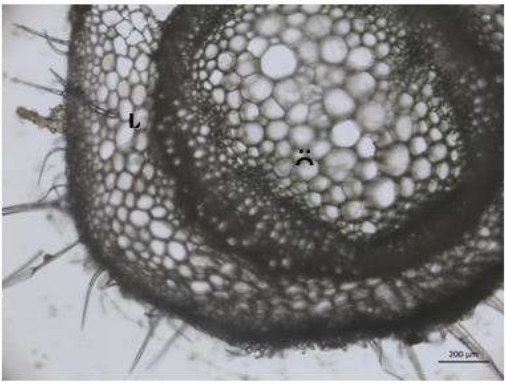


Şekil 5. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in yaprak üst yüzey kesiti

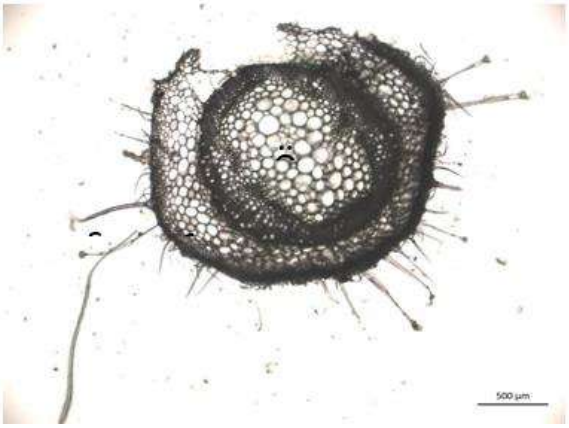
***Alkanna orientalis* var. *leuchanta* (Bornm.) Hub.-Mor.**

Gövde Anatomisi

Gövde anatomisine bakıldığında örnek gövdesinde bol miktarda salgı tüyleri olduğu için mikroskop altında da en dışta salgı tüyleri net bir şekilde görülmektedir. Hemen altında çok katlı küçük boyutta sıkı sıkı dizilmiş koruyucu epidermis tabakası bulunmaktadır. Alt kısmında iletim demetleri dışında üst kısmında korteks hücreleri bulunur. Korteks hücrelerinin altında iletim demeti elemanlarından organik madde taşınımını sağlayan floem hücreleri, iç kısımda ise su ve mineral taşınımını sağlayan ksilem bulunmaktadır. İletim demetlerinin iç kısmında parankimatik hücrelerin farklılaşmasıyla oluşan öz bölgesi bulunmaktadır.



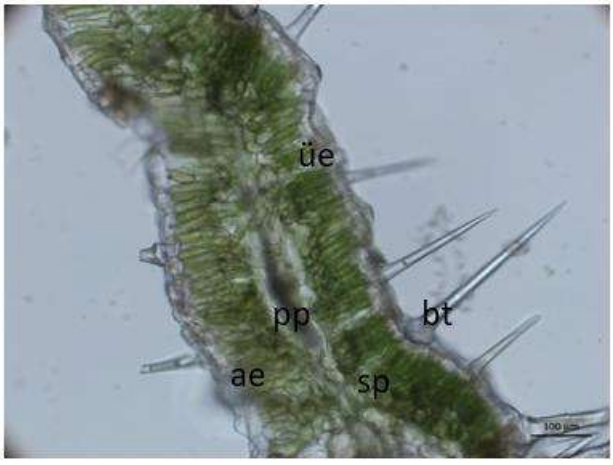
Şekil 6. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın gövde enine kesiti



Şekil 7. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın gövde enine kesiti

Yaprak Enine Kesiti

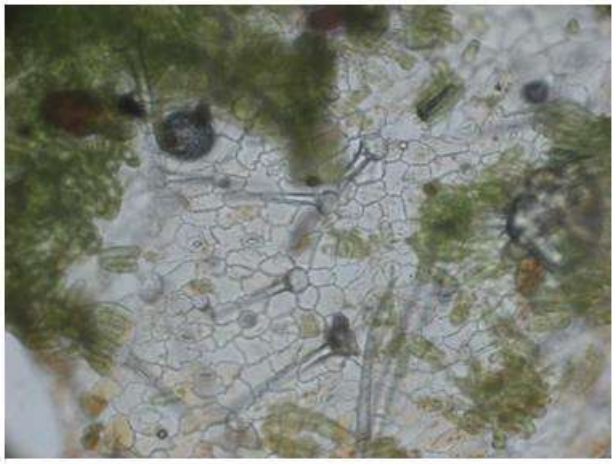
Yaprak enine kesitine bakıldığında net bir şekilde basit tüyleri görülmektedir. Hemen altında tek sıralı koruyucu tabaka epidermis görülmektedir. Epidermisin hemen altında mezofil tabakası elemanlarından klorofilce zengin uzun boyutta sıkı bir şekilde dizilmiş parankima hücreleri görülmektedir. Parankima hücreleri altında şekilce biraz biçimsiz ve fotosentez hızı parankima hücrelerine göre düşük olan sünger parankiması görülmektedir.



Şekil 8. ***Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın yaprak enine kesiti**

Yaprak Üst Yüzey Kesiti

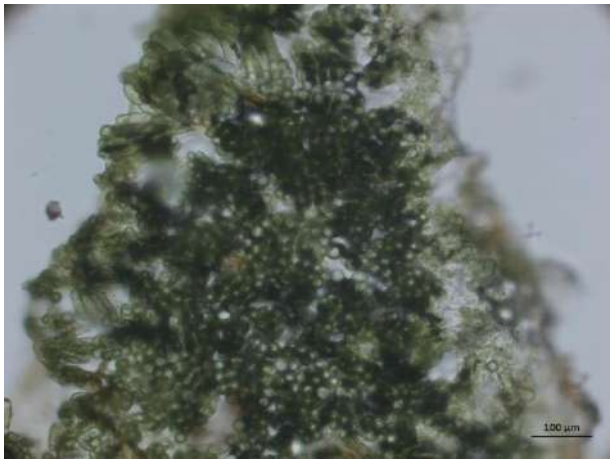
Yaprak üst yüzey kesitine bakıldığında büyük boyutlu koruyucu epidermis tabakası görülmektedir.



Şekil 9.*Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın yaprak üst yüzey kesiti

Yaprak Alt Yüzey Kesiti

Kesit örneğinde fotosentez yapma yeteneği olan palizat parankimaları ve yeşil renkteki klorofil pigmenti görülmektedir**.**



Şekil 10. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın yaprak alt kesiti

Morfolojik Bulgular

***Alkanna orientalis var. leuchanta (*Bornm.) Hub.-Mor.**

Bitki çok yıllık olup, 35-45 cm uzunluğunda, yapraklar 1-5 cm, yoğun tüylü, ağsı damarlı, düz kenarlı, ucu akut, tabanı akenuat, kenarı undulat yapraklara, yoğun tüylü gövde, gövde üzerinden çıkan alternat dizilime sahip yaprakçıklar bulunur. Korolla 12-15 mm, tubülat şekilli olup, filamentler içinde kısa ve 5 adet, 5 adet beyaz taç yapraktan meydana gelmektedir. Kaliks 6-8 mm, tüylü 5 parçalı. Tohum 2 mm, gaga şeklinde eğik olup girintili çıkıntılıdır.

Şekil 11. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın genel görünüşü

Şekil 12. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın çiçek görünüşü

Şekil 13. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta*' nın GPS konumu

Şekil 14. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın çiçek diseksiyonu

Şekil 15. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın yaprak alt yüzey indumentumu

Şekil 16. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın yaprak üst yüzey indumentumu

Şekil 17. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın gövde indumentumu

Şekil 18. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta'* nın olgun tohum ve meyve görünüşü

Çizelge 1. Elde edilen morfolojik bulguların Tausch bulgularıyla karşılaştırması

Karakter	Bu çalışma *Alkanna orientalis* var. *leuchanta*	Tausch *Alkanna orientalis* var. *leuchanta*
Genel uzunluğu	35-45 cm	30-50 cm
Yaprak dallanması	Ağsı	-
Yaprak ucu	Akut	-
Yaprak kenarı	Düz	Düzensiz, dişli, dalgalı
Yaprak tabanı	Akuminat	Mızraksı, dikdörtgen
Korolla	Tubülat	-
Kaliks	6-8 mm	6-8 mm
Tohum	2 mm	3-3,5 mm

***Alkanna orientalis* var. *orientalis* (L.) Boiss**

Bitki çok yıllık olup, 25-30 cm uzunluğunda, 1-3 cm yoğun tüylü gövdeye, gövdeden çıkan opposit dizilişli yaprakçıklar bulunur, yapraklar yoğun tüylü olup, akut uçlu, kenarı undulat, korolla tubülat olup, 8-10 mm, 5 adet sarı taç yapraklardan oluşmakta, stamenler Korolla içerisinde 5 adet olup hemen hemen hepsi aynı boydadır. Kaliks 5-7 mm, tüylü ve 5 parçalıdır. Tohum 3 mm, hafif eğik gaga şeklinde girintili çıkıntılıdır.

Şekil 19. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in genel görünüşü

Şekil 20. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in çiçek diseksiyonu

Şekil 21. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* in yaprak üst yüzey indumentumu

Şekil 22. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* nın gövde indumentumu

Şekil 23. *Alkanna orientalis* var. *orientalis'* nın meyvesi

Çizelge 2. Elde edilen morfolojik bulguların Tausch bulgularıyla karşılaştırması

Karakter	Bu Çalışma *Alkanna orientalis* var. *orientalis*	Tausch *Alkanna orientalis* var. *orientalis*
Genel Uzunluğu	25-30 cm	30-50cm
Yaprak tabanı	Akuminat	Mızraksı, Dikdörtgen
Yaprak kenarları	Undulat	Düzensiz, dişli
Yaprak ucu	Akut	-
Yaprakçık dizilişi	Opposit	-
Korolla	8-10 mm	5-9 mm
Kaliks	5-7 mm	6-8 mm
Tohum	3 mm	3-3,5 mm

Herbaryum Örnekleri

Bu çalışmamızda kullanılan bitkisel materyallerin uluslararası kurallara uyarak herbaryum örnekleri hazırlanmış ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Herbaryum Merkezi (OUFE)' nin konulmuştur.

Şekil 24. *Alkanna orientalis* var. *orientalis* herbaryum örneği (OUFE: 21523)

Şekil 25. *Alkanna orientalis* var. *leuchanta* herbaryum örneği (OUFE: 21525)

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada *Alkanna orientalis* var. *orientalis* ve *Alkanna orientalis* var. *leuchanta* türlerinin örnekleri Eskişehir'de yapılan arazi çalışmaları ile toplanmıştır. Toplanan örneklerin birkaçı anatomik ve morfolojik çalışmalar için diğer kısmı ise herbaryum örneği haline getirilerek Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Herbaryum'unda (OUFE) yerini almıştır.

Çalışma konusu olan bitkiler üzerinde yapılan morfolojik çalışmalarda Türkiye Florası 6.cildinde yer alan tanımlamalardan yararlanılmış ve karşılaştırmalar yapılıp benzerlik ve farklılıklar tablo haline getirilmiş ve tanımlamada yer almayan bazı morfolojik (yaprak dallanması, yaprak ucu, yaprak dallanması) tarafımızca yapılmıştır.

Bu çalışmada yapılan morfolojik verilere göre türlerin deskripsiyonu yapılmıştır. *Alkanna orientalis* var *orientalis* (L.) Boiss: Bitki çok yıllık olup, 25-30 cm uzunluğunda, 1-3 cm yoğun tüylü gövdeye, gövdeden çıkan opposit dizilişli yaprakçıklar bulunur, yapraklar yoğun tüylü olup, akut uçlu, kenarı undulat, korolla tubülat olup, 8-10 mm, 5 adet sarı taç yapraklardan oluşmakta, stamenler Korolla içerisinde 5 adet olup hemen hemen hepsi aynı boydadır. Kaliks 5-7 mm, tüylü ve 5 parçalıdır. Tohum 3 mm, hafif eğik gaga şeklinde girintili çıkıntılıdır.

Alkanna orientalis var. *leuchanta* (Bornm.) Hub.-Mor: Bitki çok yıllık olup, 35-45 cm uzunluğunda, yapraklar 1-5 cm, yoğun tüylü, ağsı damarlı, düz kenarlı, ucu akut, tabanı akenuat, kenarı undulat yapraklara, yoğun tüylü gövde, gövde üzerinden çıkan alternat dizilime sahip yaprakçıklar bulunur. Korolla 12-15 mm, tubülat şekilli olup, filamentler içinde kısa ve 5 adet, 5 adet beyaz taç yapraktan meydana gelmektedir. Kaliks 6-8 mm, tüylü 5 parçalı. Tohum 2 mm, gaga şeklinde eğik olup girintili çıkıntılıdır.

Çalışmada yer alan iki bitki türünün morfolojik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda ilk göze çarpan yapraklarda yer alan salgı tüyleridir. Her iki bitki türünde de 5 adet taç yaprağı bulunmakta ve yaprak ucu akut şeklindedir.

Kesitler incelendiğinde her iki bitki türünün anatomik özelliklerine bakıldığında iki türün gövde kesitinde korteks ve düzenli dizilim gösteren iletim demetleri de net şekilde görülmektedir. Yaprak enine kesitinde *Alkanna orientalis* var. *orientalis* türünün salgı tüyleri net bir şekilde görülürken *Alkanna orientalis* var. *leuchanta* türünün net bir şekilde görünmemektedir. Her iki bitki örneklerinin gövde kesitlerinde en dışta basit ve salgı tüyleri, korteks, ksilem, floem ve öz bölgesi görülmektedir. Yaprak kesitinde ise en dışta salgı ve basit tüylerinin çıkış yaptığı üst epidermis ve hemen altında sıkıca yan yana dizilmiş palizat parankima hücreleri ve onların altında aralıkla dizilim gösteren sünger parankimaları ve en alt kısımda koruyucu alt epidermis görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen verilerden yola çıkarak *Alkanna* cinsi üzerine yapılan çalışmalar da daha detaylı biyosistematik çalışmalara ihtiyaç olduğu görülmektedir. Yapılan bu çalışmada çalışmasında bu bitki türlerinin deskripsiyonunun daha geniş ve net olarak ortaya konması, tayin anahtarının güncellenmesi gerektiği anlaşılmıştır. Böylece, bu çalışma ile *Alkanna orientalis* var. *orientalis* ve *Alkanna orientalis* var. *leuchanta* üzerinde anatomik ve morfolojik özellikleri ilk kez çalışılmış ve Türkçe olarak tarafımızca ilgili bilimsel çalışmalara veri olarak sunulmuştur.

Teşekkür: Bu kitap bölümü Betül İNCE'nin Yüksek Lisasn Tezinin verileri kullanılarak hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

[1] Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z., Adıgüzel, N. (2000). Türkiye bitkileri kırmızı kitabı (Eğreltiler ve Tohumlu Bitkiler). Ankara: Barışcan Ofset.

[2] Sümbül, H., 1994, Türkiye'nin *Alkanna* Tausch türleri üzerine taksonomik bir araştırma, TBAG 929, 141s.

[3] Akca, B., 2020, Türkiye'de yayılış gösteren *Alkanna* Tausch cinsine ait taksonların moleküler sistematiği, Doktora tezi, Akdeniz Üniversitesi, 211 s. (yayımlanmış).

[4] Aktaş, K., 2012, Alkanna Tausch. In: Güner, A et al. (eds). Türkiye Bitkileri Listesi, (Damarlı Bitkiler), Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, s. 220-223.

[5] Davis, P. H. (Ed) (1965-1985). Flora of Turkey and East Aegean Islands Vol. 1-9. Edinburg: Edinburg University Press.

[6] Davis, P. H., Mill, R. R., Tan, K. (Eds) (1998). Flora of Turkey and the East Aegean Islands (Supple. 1) Vol. 10. Edinburg: Edinburg University Press.

[7] Akçin, Ö., Kandemir, N., Cansaran, A., 2004, A morphological and anatomical study on Endemic *Alkanna haussknechtii* Critally Endangered in Turkey, Turkish Journal of Botany, 28, 591-598

[8] Duman, H. ve Güner, A. 1999, A new species of Alkanna Tausch (Boraginaceae) from south-west Anatolia, Botanical Journal of The Linnean Society, 129 339-343.

[9] Shabbir, M., Rather, Bukhari, M.N., Shahid-ulIslam, Khan, M.A. & Mohammad, F., 2019, First-time application of biomordants in conjunction with the Alkanna tinctoria root extract for eco-friendly wool dyeing, Journal of Natural Fibers, Vol. 16, No. 6, 846-854.

16.10.2021

[10] Yıldırım, H., & Şenol, S.G., 2014, Alkanna malatyana (Boraginaceae), a new species from East Anatolia, Turkey, Phytotaxa 164 (2):124-132.

[11] Abdel-Gelil, O.E.A., Atwa, N.A., Moustafa, A.R.A, Mansour, S.R., 2019, *Alkanna* Species: A Promising Herbal Medicine and its Uses, Journal of Food Science and Nutrition Research, 2 (4): 309-315.

[12] Abdel-Hamid, A.M.E., 2011, DNA Fingerprint of *Alkanna tinctoria* Subspecies in Misurata, Libya, Middle-East Journal of Scientific Research 7(4):555-560.

[13] Abduljabbar, A. and Aljanaby, J., 2018, Antibacterial activity of an aqueous extracts of *Alkanna tinctoria* roots against drug resistant aerobic pathogenic bacteria isolated from patients with burns infections, Russian

Open Medical Journal, Volume 7. Issue 1. Article CID e0104.
[14] Huber-Morath, A. 1978, Alkanna Tausch. In: Davis, P.H. (ed.) Flora of Turkey and the East Agean Islands vol. 6. Edinburgh University Pres. Edinburgh, s. 414-434.
[17] Önal, A., Demir, B., Pekpak, İ., Kavak, F., 2005, Havaciva *(Alkanna tinctoria)* bitkisinin yün, tüylü deri ve pamuklu kumaş boyamadaki kullanılabilirliği, Araştırma raporu, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 1s.
[18] Özdemir, C., Altan, Y., 2006, Morphological and Anatomical Investigation of Some Endemic *Alkanna* Species, 2006, Pakistan Journal of Botany, 38(3): 527-537.
[19] Özel, N., Öner, H., 2020, Yalı Havacivası (*Alkanna mughlae* Güner, H. Duman&Şağban in bot.) tür eylem planı, Tarım ve Orman Bakanlığı Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü, 58s. (yayımlanmış)
[20] Takcı, H., Türkmen, F., Anlas, F., Alkan, F., Bakırhan, P., Demir, C.,vd., 2019, Antimicrobial activity and cytotoxicity of *Alkanna tinctoria* (L.) Tausch Root extracts, Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 9,1, https://dergipark.org.tr/en/dowland/article-file/752199,18.06.2021
[21] Yıldırım, H., Altıoğlu, Y., Balos, M., 2017, Resimli Türkiye Florası'na Katkılar 3: *Alkanna strigosa* Boiss.&Hohen türünün Türkiye'de varlığı üzerine, Bağbahçe Bilim Dergisi, 4(3): 1-6.
[22] Tugay, O., 2008, *Alkanna verucunda*'nın yayılışı: Konya ve Antalya'nın endemik bir Türü, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fen Dergisi, 31, 23-24,
[23] Binzet, R., 2012, *Onosma L.* In: Güner, A., et al. (eds.) Türkiye Bitkileri Listesi, (Damarlı Bitkiler), Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, s. 234-240.
[24] Akan, H., Balos, M., 2021*, Alkanna strigosa* kökünden doğal boya eldesi, International Journal of Life Sciences and Biotechnology, International Journal of Life Sciences and Biotechnology, 4(2):224-234.

Akış Kimyası ve Temel Prensipleri

Osman Tayyar Arlı, Yaşar Gök, Halil Zeki Gök

[1]Doktorant, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye
https://orcid.org/0000-0001-7619-2668
[2]Prof. Dr., Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye
https://orcid.org/0000-0003-3134-7560
[3]Prof. Dr., Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye
https://orcid.org/0000-0001-7641-2683

1.Akış Kimyasının Gelişimi

1990'lı yıllarında ortalarında mikroakışkan teknolojilerinin ticari olarak yaygınlaşmasıyla özellikle organik sentezde "sürekli akış" oldukça önem kazanmıştır. Geleneksel olarak kullanılagelmiş balon, deney tüpü ve kapalı kaplara nazaran sürekli akış kendine has avantajlarıyla ön plana çıkmıştır. Erken dönem mikroakışkan sistemleri yüksek basınçlı operasyonlar ve yüksek ısı transfer oranlarını sağlayabilmek için genellikle cam, silikon-cam, seramik veya paslanmaz çelikten üretilmişler, fakat yüksek maliyetlere ve operasyon parametrelerini optimize etmekte çeşitli sınırlamalara sahip olmuşlardır. Bununla birlikte daha ucuz polimer esaslı ve paslanmaz çelik tüp reaktörlerin gelişmesiyle sürekli akış organik kimya topluluğunda daha da geniş yer bulmuştur. Böylece kimya mühendisliği ve organik kimyanın bir araya gelmesiyle ortaya çıkan ve geleneksel kesikli -batch- kimyanın aksine sürekli akışta gerçekleştirilen bu kimyaya "Akış Kimyası" adı verilmiştir. Nihayetinde akış kimyasının öncülük ettiği mikroreaktörler reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasına, reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesine ve reaksiyon parametrelerinin optimizasyonuna odaklanarak çeşitli uygulamalarla gelişmeye devam etmiştir. [1-8]

Günümüzde araştırmacılar daha önce büyük tesislerle sınırlı olan sürekli akış fikirlerini ve kavramlarını akış kimyasına yönelik olarak benimsemekte ve genişletmektedirler. Öncelikle birçok aktif farmasötik bileşiğin, sürekli akışın avantajları kullanılarak çok-adımlı sentezi gerçekleştirilmiştir. [9-11] Buna ek olarak akış kimyasının kullanım alanı polimerlerin, çeşitli nanomalzemelerin, metal ve yarı-iletken nanopartiküllerin sentezi ile de genişlemektedir. Ayrıca sürekli akışta peptitlerin sentezi daha kısa sürelerde gerçekleştirilmektedir. Fotokimyanın sürekli akıştaki uygulamaları da büyük önem kazanmıştır. [12-15]

Cambridge'deki Novartis-MIT (Massachusetts Institute of Technology) Sürekli Üretim Merkezi akış kimyası konusunda önemli bir çalışmaya imza atmıştır. Bu çalışmada bir aktif farmasötik bileşen olan aliskiren hemifümarat'ın uçtan uca sürekli üretimini gerçekleştirmişlerdir. [16-17] Çalışmada bildirilen süreç bir kimyasal ara üründen başlayarak çeşitli kimyasal reaksiyonları, işlemleri, izolasyonları ve saflaştırmaları içermektedir. Çalışma aynı zamanda yalnızca kimyasal dönüşümleri ve ayırımları değil kristalleştirme ve kurutma gibi işlemleri de içeren tek bir tam otomatik sürekli süreci içermektedir. Etkileyici bir şekilde bu pilot tesis saatte 100 g aliskiren üretebilmekte ve süreç sonunda nihai ürün olarak 112 mg serbest aliskiren içeren tabletleri teslim edebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan sürekli reaktör 0,7 L hacme sahip olup yıllık 0,8 ton aktif farmasötik bileşen üretebilme kapasitesine sahiptir. Ticari ölçek bazında düşünüldüğünde yıllık 188 ton aktif farmasötik bileşen üretmek için gerekli reaktör hacmi 136 L'dir. Söz konusu hacim aynı miktarda aktif farmasötik bileşen

üretmek için kesikli reaktörde gerekli olan yaklaşık 1500 L ile karşılaştırıldığında oldukça avantajlıdır. Ayrıca kesikli reaktörde 48 saatte gerçekleşen reaksiyonlar sürekli akışta yalnızca 1 saatte gerçekleşmektedir. Totalde kesikli reaktör 300 saat işlem süresinin yanında 21 birim operasyonu içerirken, sürekli akış 48 saat işlem süresi ve 13 birim operasyonu içermektedir. Nihayetinde bu sonuçlar sürekli akışın daha uygun çevresel faktörler ve ayakizi içerdiğini göstermektedir.[18]

Örnekte de ifade edildiği gibi akış sistemleri büyük bir potansiyele sahiptir. Sürekli akış proseslerinin bu potansiyelinin sebebi akış reaktörlerinin kendilerine has karakterlerine atfedilebilinir. Tipik olarak bir sürekli akış prosesi, laboratuvar ölçeğinde, mikroreaktör olarak adlandırılan reaktörlerde gerçekleştirilir. Bu küçük çaplı reaktörlerde, reaksiyonlar sıkı bir şekilde kontrol edilen şartlarda ve kapalı bir alanda gerçekleştirilir. Bir akış sisteminin en büyük özelliği reaksiyon hızını arttırmaya izin veren oldukça verimli ısı ve kütle transferi süreçlerine sahip olmasıdır. Böylece kesikli sistemlere nazaran verimlilik büyük ölçekte artırılır. Akış sistemleri yalnızca ısı transferinde değil aynı zamanda ısı değişiminde de avantajlıdır; küçük boyutları nedeniyle bir mikroreaktöre ısı kaynağı kolaylıkla takılıp çıkarılabilir böylece reaktör boyunca hassas ısı kontrolü sağlanır ayrıca bu durum kontrolsüz ve tehlikeli ekzotermik süreçlerin önüne geçilmesini de sağlar. Akış kimyasında genel olarak sıcaklık, basınç ve akış hızı gibi reaksiyon parametreleri kolaylıkla ayarlanabilir ve izlenebilinir böylece kesikli proseslere nazaran daha güvenli tekrarlanabilir prosesler sağlanır.[18]

Bir kimyasal reaksiyonun ölçeğini büyütmek reaksiyonların kontrolden çıkması, verimsiz karıştırma ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumu gibi çeşitli sebeplerle çoğunlukla zorlu bir süreci temsil etmektedir. Büyük miktarlarda üretim için 3 farklı yaklaşım vardır. Bunlar prosesi daha uzun süre çalıştırma, çoklu reaktör kullanımı ve daha büyük reaktörlerin kullanımıdır. Sürekli akışta geçerli olan küçük hacimler, reaksiyon şartlarını belirlemede hızlı sonuçlar verdiği için akış kimyası ölçek büyütmede de kolaylık sağlamaktadır. Örneğin potansiyel olarak işlenmesi tehlikeli ve toksik, başka türlü işlenemeyen veya geleneksel yöntemlerle depolanamayan reaktifleri içeren reaksiyonları mikroreaktörlerde, reaktörde kalma sürelerinin az olmasına bağlı olarak gerçekleştirmek mümkündür. Ayrıca reaktiflerin ve çözücülerin hacmi önemli ölçüde azaldığı için reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu kolaylaşır, zaman ve maliyet açısından verimlilik sağlanır. [18]

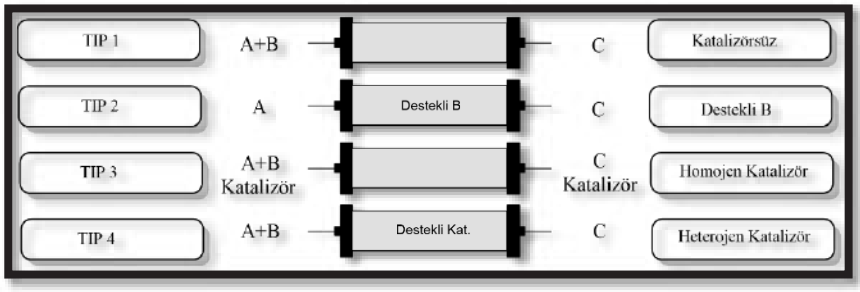
Akış kimyasının sentez metotları; mikrodalga sentez, destekli reaktifler ve katalizörler, fotokimya, indiktüf ısıtma, elektrokimya, çözücü sistemleri ve 3B yazıcılar gibi diğer yenilikçi teknolojiler ile de kolaylıkla uyum sağlayabilmektedir. [18]

2.Akış Kimyasının Temel Hatları

2.1.Akış Kimyasının Genel Sınıflandırılması

Literatürde bildirilen sürekli akış sistemleri, Kobayashi ve arkadaşlarının önerdiği gibi genel olarak dört türe ayrılabilir. Tip 1'de tüm reaktifler reaktörden geçirilir ve sonunda ürün toplanır. Tip 2'de, reaktanlardan biri bir katı üzerinde desteklenir ve reaktör içine hapsedilir; substrat reaktörden geçirilir ve reaksiyon tamamlanırsa, çıkan reaksiyon karışımı sadece istenen ürünü içerecektir. Hem tip 1 hem de tip 2, reaksiyon sırasında herhangi bir katalizör kullanımını gerektirmez. Tip 3'te homojen bir katalizör kullanılır; katalizör reaktörden reaktanlarla birlikte akar, bu nedenle sonunda ürünün katalizörden (ve olası yan ürünlerden) ayrılması gerekir. Tip 4'te, katalizör reaktörün içinde bulunurken reaktifler doğrudan geçer, ancak bu tipte katalizörün katı bir destek üzerinde hareketsiz hale getirilmesi aşaması gerekir, prensipte ürünün katalizörden ayrılmasına gerek yoktur; ayrıca bu tip sayesinde katalizör kolayca geri dönüştürülebilir. Katalitik metodolojiler için günümüzde sürdürülebilir ve verimli süreçlerin geliştirilmesi gerekli olduğundan, genellikle sürekli akış koşulları altında bir reaksiyon gerçekleştirmek için en uygun yöntemler Tip 3 ve 4 olarak kabul edilir. [18-19]

Şekil 1: Sürekli akış tipleri



Kaynak: Tsubogo, T., Oyamada, H., & Kobayashi, S. (2015). Multistep continuous-flow synthesis of (*r*)- and (*s*)-rolipram using heterogeneous catalysts. Nature, 520(7547), 329-332.

2.2.Akış Kimyasına Etki Eden Parametreler

Birçok kimyasal dönüşüm çoklu fazları içerir. Bunlar gaz-sıvı, katı-sıvı, sıvı-sıvı ve katı-sıvı-gaz olarak değerlendirilebilinir. Verimli bir reaksiyon için uygun bir faz karışımı gereklidir. Genel olarak mikroreaktör sistemleri küçük boyutları sebebiyle yüzey alanı/hacim oranını artırırlar. Çok fazlı sistemlerde bu ara-yüzey alanı reaksiyon hızını sınırlayabileceğinden faz transferinde önemli bir rol oynar. Bu çok fazlı sistemlerin her biri için farklı akış rejimleri mevcuttur. Örneğin

mikroreaktörlerde gaz-sıvı karışımları kabarcıklı, tembel ve dairesel akış rejimlerini yaygın olarak gösterirler. Bunun yanında katı-sıvı reaksiyonlarında ağırlıklı olarak üç farklı reaktör yatağı kullanılır. Dolgulu yataklar, partikül hareketlerinin kısıtlanması için bütün kolon veya kanalın katı bir malzeme ile doldurulmasıyla karakterize edilir. Bu yatak içerisindeki akış genellikle tembel akıştır ancak yüksek akış hızlarında türbülanslı akış oluşabilir. Akışkan yatakta ise partiküller serbest bir akış içerisindedir ve sıvı fazın oluşturduğu türbülans ile kanal içerisinde askıda kalırlar. Akışkan yatak iyi bir ısı dağılımı sağladığından avantajlıdır fakat optimum koşulları elde etmek zaman alıcı olduğu için laboratuvar koşullarında tipik olarak kullanılmazlar. Son olarak karma yataklar dolgulu yatak ve akışkan yatağın bir kombinasyonudur ve reaktör tabanında katı fazın hareketi kısıtlıyken üst katmanlar akan sıvı faz yoluyla karıştırılır. Dolgulu yataklar ve karma yataklar kullanım açısından daha az deneyim gerektirdiğinden genellikle daha çok tercih edilmektedir. Sıvı-sıvı karışımları için birçok farklı akış rejimi olabilir ancak mikroçiplerde ve tüp reaktörlerde reaksiyonlar için sıklıkla laminer ve tembel akışa rastlanır. Laminer akış, paralel fazların birbirlerinin uzunlamasına akışını kesmediğinde oluşur. Akış koşullarının laminer akışa yol açıp açmadığını belirlemek için boyutsuz bir kütle transfer katsayısı olan Reynolds Sayısı (Re) kullanılır (Denklem 1). Düşük akış hızlarında (Q) viskoz sıvılar (ν) büyük kanallarda (A) genellikle laminer akış oluşturur (Re<2040). [20-22]

$$Re = \frac{QD_H}{\nu A} \tag{1}$$

Gaz-sıvı reaksiyonları, çok çeşitli kimyaları içermektedir. Gaz halindeki reaktifler atom ekonomik olma eğilimindedir, ancak zayıf ara-yüzey karışımından dolayı büyük sitokiyometrik fazlalıkta kullanılma eğilimindedir. Yetersiz ara-yüzey karışımı, reaksiyon sürelerinin uzamasına neden olabilir ve bu da kimyasal süreçleri aşırı derecede yavaşlatır. Mikroakışkan sistemler ise tepe boşluğunu ortadan kaldırmakta ve reaktör hacmi başına yüzey alanını artırabilmektedir. Son olarak, gaz-sıvı reaksiyonları çözünür bir gazın bir sıvı ile çözeltisinden meydana geldiğinden, gaz çözünürlüğü önemli bir parametredir. Çoğu reaktifle karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında gazların çözünürlüğü düşüktür. Bunun için Henry yasası kısmi basıncın (p) çözeltideki (C) gaz konsantrasyonuyla sıcaklığa bağlı bir sabit (k_H) ile ilişkili olduğu, çözücülerdeki gazların çözünürlüğünü ölçmek için kullanılır.

$$p = k_H C \tag{2}$$

Genel olarak, akış sistemleri, daha iyi gaz çözünürlüğüne izin vererek, vidalı kapaklı ve sızdırmaz kaplardan daha yüksek basınçlara dayanabilir. Kapalı kap reaksiyonlarının yaklaşık 30 ml ile sınırlı olduğu düşünülürse, akışta optimize edilmiş koşulların ölçeklendirilmesi önemli bir avantajdır. Gaz-sıvı karışımları ile akış kimyası, geliştirilmiş ara-yüzey karıştırma ve güvenli bir şekilde yüksek basınçlara ulaşma gibi avantajlar sunar. [20,23]

Endüstriyel proseslerin birçoğu heterojen bir katalizör kullandığından heterojen kataliz, özellikle önemli bir alandır. Son yıllarda, heterojen katalizi geliştirmek için akış kimyası kullanılarak reaksiyonu ve ayırmayı tek bir dolgulu yatakta birleştiren sistemler ortaya çıkmıştır. Hidrojenasyon reaksiyonları gibi gaz-sıvı-katı reaksiyonları son derece değerli dönüşümlerdir ve akıştaki heterojen kataliz reaksiyonlarının çoğunu içerir. Bu hidrojenasyonlar, kütle transferini kolaylaştıran yüksek ara-yüzey alanından yararlanır. Bu kimya türünün ötesinde, heterojen ve destekli katalizörleri içeren çok çeşitli dönüşümler de vardır. [20,24-27]

Genellikle karıştırma, reaksiyonların dönüşümünde ve seçiciliğinde oldukça etkilidir. Bu nedenle, akışta bir deney yapıp yapmamaya karar verirken karıştırmanın bir reaksiyonu etkileme derecesi önemli bir soru olmalıdır. Karıştırma, iki fazın bir araya gelip iç içe geçmesini anlatır. Kesikli ve akış reaktörleri, reaksiyon kinetiği ile birlikte akış koşullarının faydalı olup olmadığını belirleyecek olan farklı karıştırma mekanizmaları sergiler. Daha önce bahsedildiği gibi Reynolds sayısı (Re), akışkanlardaki akış modellerini tahmin etmek için kullanılır; burada Re aralıkları karışımı üç rejime ayırır: laminer, geçişli ve türbülanslı. Düşük Re değerleri laminer akışa karşılık gelirken, yüksek Re değerleri türbülanslı akışı tanımlar. Laboratuvar boyutunda kesikli reaktörlerde karıştırma tipik olarak laminer veya geçişlidir. Bir geçiş rejimi normalde karıştırma çubuğunun yakınında türbülanslı karıştırma ve uzak kısımlarda laminer rejimler ile kap içinde ayırımlarla sonuçlanır. Moleküllerin bu izole bölgelere gidiş ve dönüşleri genellikle difüzyona dayanır. Daha küçük kaplar daha kısa difüzyon sürelerine sahiptir; ancak, ortaya çıkan bu karıştırma rejimlernini ayrımını tamamen ortadan kaldıramazlar. Tüp reaktörler doğası gereği çok daha kısa difüzyon sürelerine sahiptir ve karıştırmayı kesikli reaktörlere göre çok daha hızlı gerçekleştirir. Ancak karıştırma, basit difüzyondan daha karmaşıktır ve Damköhler sayısının (Da) analizini gerektirir. Bu boyutsuz birim, reaksiyon hızının difüzyonla kütle transfer hızına oranıdır:

$$Da = \frac{X d_t^2}{4 \tau D} \tag{3}$$

Da'nın 1'den küçük olduğu reaksiyonlar için, reaksiyon oluşmadan önce iyi bir karıştırma (>%95 homojenlik) elde edilebilir. Bununla birlikte, Da'nın 1'den büyük olduğu reaksiyonlar için reaksiyon, kütle taşınımından daha hızlıdır ve sistem içinde konsantrasyon gradyanlarına neden olur. Genellikle bu gradyanların ideal reaktör performansı üzerinde olumsuz etkileri vardır ve reaksiyonun genel seçiciliğini etkileyebilir. Karıştırıcının doğru uygulanması homojenliği daha iyi sağlayabilir ve bu da yan ürün miktarını azaltır. Belirli reaksiyonlar için örneğin farmasötik uygulamalarda akış reaktörleri kullanılır çünkü yüksek yoğunluklu karıştırma yalnızca hat-içi karıştırıcılar kullanılarak elde edilebilir. Akış koşulları altında geliştirilmiş karıştırmadan büyük ölçüde yararlanan bu tür kimyalar "flaş kimyası" olarak da adlandırılır. Nihayetinde, akış kimyası bir reaksiyonun kimyasını veya kinetiğini değiştirmez. Daha ziyade akış kimyası, kimyagerler için çok hızlı, reaksiyonlara zarar verebilecek konsantrasyon gradyanlarını ortadan kaldırmak veya azaltmak için bir araçtır. [20, 28-31]

Soğutma gerektiren yüksek ekzotermik reaksiyonlar (kaçak reaksiyonlar) için de akış koşulları genellikle kesikli reaktörlerden daha iyi performans gösterir. “Kaçak reaksiyonlar”, reaksiyon ısısının ortamın sıcaklığını arttırdığı ve böylece reaksiyon hızının arttığı dönüşümlerdir. Bu rejim, yan ürünlere veya çözücülerin hızla kaynaması gibi tehlikeli güvenlik sorunlarına yol açarak patlamaya neden olabilir. Tüp reaktörlerin küçük boyutları, bu reaksiyonların performansını yalnızca daha iyi karıştırma ile değil, aynı zamanda daha verimli ısı transferi ile de arttırır. Isı değiştiricilerde ısı transferinin hesaplanmasında genel bir ısı transfer katsayısı (U) yaygın olarak uygulanır.[20]

$$q = UA\Delta T_{LM} \tag{4}$$

Burada (A) ısı transfer yüzey alanı ve (ΔT_{LM}) logaritmik ortalama sıcaklık farkı olduğunda, ısı transfer hızını (q) belirlemek için U kullanılabilir. Bu ilişki ile ısı transfer hızı yüzey alanı ile doğru orantılıdır; bu nedenle, daha geniş yüzey alanlarında ısı dağılımı daha hızlıdır. Ek olarak reaksiyonların sıcaklığa bağlılığı tipik olarak, mutlak sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının üstel olarak arttığı gözleminden elde edilen Arrhenius Denklemi kullanılarak ifade edilir.[20]

$$k = Ae^{-E_a/(RT)} \tag{5}$$

Arrhenius Denklemi ampirik olarak türetildiği için yalnızca genel sürecin aktivasyon enerjisini (E_a) hesaba katar. Mutlak sıcaklık ile reaksiyonun hız sabiti (k) arasındaki doğrudan ilişkiyi göstermektedir. Buradan yola çıkarak oda

sıcaklığında kısıtlayıcı derecede yavaş olan reaksiyonlar ısıtma ile hızlandırılabilir. Isıtılmış kesikli reaksiyonlar için, reaksiyon kabı kaynama taşları veya bir karıştırma çubuğu ve çözücü kaybını önlemek için bir kondenser ile donatılır. Bir kabı ısıtmak için kullanılan yöntemler arasında Bunsen brülörleri, buhar banyoları, kum banyoları, yağ banyoları, sıcak plakalar ve ısıtma mantoları kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında meydana gelmeyen veya bir haftadan fazla (>172 saat) uzun süren reaksiyonlar için yüksek sıcaklıklar gerekir. Bir reaksiyon karışımının kesikli reaktörlerde daha yüksek sıcaklıklara geri akış koşulları altında ısıtılması, yüksek kaynama noktalı çözücüler gerektirir. Bu sadece çözücü seçeneklerini sınırlamakla kalmaz, aynı zamanda reaksiyon çalışmasını ve ürün saflaştırmasını karmaşıklaştırabilir. Sızdırmaz kapların kullanılması, çözücülerin kaynama noktalarının üzerinde kaynatılabilmesi nedeniyle yüksek sıcaklık reaksiyonları için daha düşük kaynama noktalı çözücülere izin verir. Mikrodalga ışıması ile birlikte, yüksek sıcaklıklar (300 °C) kolayca elde edilebilir ve aylarca süren reaksiyon süreleri yalnızca saniyelere indirilmiştir ancak son yıllarda, mikrodalga etkisinin gizeminin çözülmesi ile, odak noktası akış kimyasına kaymıştır. [20, 32-36]

Yüksek sıcaklık akış kimyasının mikrodalga kesikli kimyaya göre sahip olduğu bir avantaj, deney miktarlarını güvenli ve kolay bir şekilde sentezleme yeteneğidir. Mikrodalga ölçekli deneyler genellikle 30 ml reaksiyon hacimleriyle sınırlıdır. Daha büyük prosesler mevcuttur, ancak mikrodalgaların nüfuz etmesi nedeniyle büyük ölçüde sınırlıdır. Bu, çözücünün dielektrik özelliklerine bağlıdır, ancak genellikle mesafe bir santimetre mertebesindedir. Yüksek sıcaklık/yüksek basınç akış koşullarının kesikli mikrodalga işlemlerine göre bir başka yararı, tepe boşluğunun ortadan kaldırılmasıdır. Reaktiflerin kesikli mikrodalga reaktörün üst boşluğuna buharlaşması, solüsyondaki konsantrasyonu azaltır. Basınçlı akış reaktörleri tepe boşluğunu ortadan kaldırır ve böylece tek tip reaktif konsantrasyonlarını korur. [20, 32-36]

2.3.Akış Kimyasında Fotokimya

Fotokimya ve elektrokimya, sentez için sürdürülebilir araçlar olarak ortaya çıkmışlardır. Bu yöntemlerin her ikisi de fotonlar veya elektronlar şeklinde "izsiz" reaktifler sağlar ve akış reaktörlerinin küçük boyutundan da faydalanabilirler. Akış koşulları, fotokimya için reaksiyon karışımlarının daha verimli ve düzgün ışınlanmasını sağlar. Elektrokimya içinse küçük boyutlar, destekleyici elektrolit ihtiyacını ortadan kaldırır. Bu işlemlerin her ikisi de kesikli reaktörlerde hazırlayıcı miktarlara ölçeklenebilse de ölçeklendirme akışta daha uygun ve tekrarlanabilirdir. [20, 37-39]

Fotokimyasal reaksiyonlar, ışık bir reaksiyonu tetiklemek için enerji sağladığında meydana gelir. Bu, bir molekülün uyarılmış halinin ayrıştığı, yeniden düzenlendiği veya başka bir molekülle birleştiği kimyayı içerir, ancak bir kromoforun uyarılmasıyla (fotoredoks katalizi) başlatılan elektron transfer kimyasını da içerebilir. İkincisi, organik sentez için çekici bir yöntemdir, çünkü bu reaksiyonlara, başlangıç materyallerinin ve ürünlerin soğurmadığı görünür ışık aracılık eder. Genel olarak fotokimya, reaksiyon karışımının verimli bir şekilde ışınlanmasına dayanır. Gelen ışık noktasında başlangıç malzemeleri, ürünler, ışığa duyarlılaştırıcılar ve fotokatalizörlerin tümü, reaksiyon karışımının geri kalanı için mevcut ışık yoğunluğunu azaltan filtreler olarak işlev görebilir. Beer−Lambert-Bouguer yasasına göre, ışığın bu zayıflaması molekülün molar geçirgenlik katsayısına (ε) ve molekülün konsantrasyonuna (c) bağlıdır.

$$A = \varepsilon c l \tag{6}$$

Sonuç olarak reaksiyon karışımları, reaktörün küçük boyutları nedeniyle akış kimyası fotokimyasal reaksiyonlar için daha düzgün bir ışınlama sağlayacaktır. [20, 37, 40]

2.4.Akış Kimyasında Organokatalizörler

Kiral ilaçlarda genellikle bir enantiyomer (veya stereoizomer) diğerinden farklı bir etki gösterir: biri istenen faydalı etkiye sahipken diğeri tamamen farklı bir davranışa sahip olabilir; bazı durumlarda (örneğin metorfan) bu etki yararlı olabilir; diğer durumlarda (örneğin talidomid) aktif olmayan enantiyomer insan vücudu için zararlı olabilir. Stereoselektif kataliz, akiral substratlardan başlayarak karmaşık kiral moleküllerin seçici sentezi için güçlü bir stratejiyi temsil eder. Stereoselektif katalitik metodolojiler arasında, asimetrik organokataliz hızla büyüyen bir araştırma alanıdır ve geleneksel organometalik ve enzimatik yaklaşımlara alternatif bir yaklaşımı temsil eder. [18, 43]

Akış kimyasında stereoselektif organokataliz, enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş (kompleks) moleküller hazırlamak için çok yenilikçi ve hızla genişleyen bir metodolojidir. Potansiyel olarak toksik metal türlerinin kullanımı önlendiğinden, sürekli akışta stereoselektif organokataliz daha sürdürülebilir süreçlere katkıda bulunabilir. Daha önce tartışıldığı gibi, sürekli akış koşulları altında bir organokatalitik reaksiyon iki farklı kurulum türüyle gerçekleştirilebilir. Birinci yaklaşımda, reaksiyon homojen koşullar altında yürütülür ve kiral organik katalizör, tipik olarak bir mikroreaktörde reaktanlarla birlikte akıtılır (Tip 3, Şekil 1). İkinci yaklaşımda, reaktanlar reaktörden akarken kiral organokatalizör kimyasal sürece dahil edilir (Tip 4, Şekil 1). İkinci

yaklaşım, ürünlerin katalizörden ayrılma adımını engellediği için çok uygun olmakla birlikte, kiral katalizörün katı bir destek üzerinde bir immobilizasyon adımının gerekli olduğu açıktır. [18, 42-43]

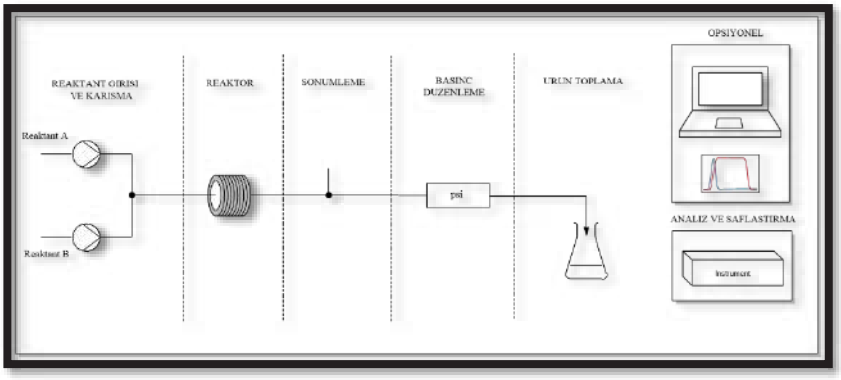
3.Akış Kimyasında Kullanılan Ekipmanlar

Teknoloji daha gelişmiş ve ticari hale geldikçe, yüksek maliyetli/sınırlı fayda sağlayan laboratuvar yöntemlerinden, araştırmayı hızlandıran araçlara yönelim başlamıştır. Bu süreçlerin bir kısmı daha çok endüstriyel amaçlar için geliştirilirken, bir kısmı da araştırma laboratuvarları için keşif ve sentez geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bilimsel yöntem, hipotezleri test etmek ve yeni bilgiler elde etmek için bir düşünce sürecidir. Bir reaksiyonun optimizasyonu da bilimsel yönteme tabidir. Bununla birlikte, yeniden tasarım ve optimizasyon adımlarını araştıran bir araştırmacı, genellikle sürekli parametreleri etkili bir şekilde taramak için mücadele eder. Ek olarak, bu süreçte yalnızca deney yürütme adımı hızlandırılmış olunur ve çalışması veya bilgi vermesi muhtemel olmayan birçok parametre test edilir. Sürekli parametreler akışta uygun şekilde taranabilir. Reaksiyon süresi ve konsantrasyon, çözücü ve reaktif akış hızları ile modüle edilmektedir ve reaktör sıcaklığı bir ısıtma veya soğutma ünitesi tarafından ayarlanabilir. Bu parametreler, gerçek zamanlı olarak ayarlanabilir ve bireysel kesikli reaksiyonlarının ayarlanması ihtiyacını ortadan kaldırır. [20]

Sürekli akış süreci, teknolojik açıdan önemli ölçüde daha karmaşıktır; bu, önceki yüzyılda bu tekniğin neden ağırlıklı olarak yalnızca toplu kimyasal işleme ve mühendislik bilimlerinde kullanıldığını açıklayabilir. Bununla birlikte, milenyumun başında, sentetik kimya topluluğunda sürekli akışa olan ilgi artmaya başlamıştır. Bu artış, geleneksel yuvarlak dipli şişe kimyasına nazaran sunulan önemli avantajlardan kaynaklanmıştır. Sonraki yıllarda, el yapımı sistemlerden tamamen entegre ticari ekipmanlara kadar laboratuvar ölçeğinde sentetik uygulamalara tahsis edilmiş çok sayıda nispeten basit ve kullanıcı dostu reaktör kurulumları tanıtılmıştır. [20]

Akış kimyası, kimyagerler için bir araç kutusu sağlayan modüler bir tekniktir. Sentetik uygulamalar için tipik bir sürekli akış kurulumu yedi temel bölgeye ayrılabilir: reaktant girişi ve karıştırma, reaktör, sönümleme, basınç düzenleme, toplama, analiz ve saflaştırma. (Şekil 2)

Şekil 2: Akış kimyasının genel şeması



Kaynak: Plutschack, M. B., Pieber, B., Gilmore, K., & Seeberger, P. H. (2017). The Hitchhiker's guide to flow chemistry. Chemical Reviews, 117(18), 11796-11893.

İlk olarak, ilgili maddeleri akış sistemine doğru bir şekilde beslemek için bir sıvı ve reaktant dağıtım sistemi gereklidir. Bu beslemeler, kimyasal reaksiyonun meydana geldiği reaktör ünitesine girmeden önce özel bir karıştırma cihazı tarafından bir sonraki modülde birleştirilir. Bu çekirdek birim, kalış süresinin doğru bir şekilde kontrol edilmesini sağlayan bir sönümleme modülüne doğrudan bağlıdır. Yükseltilmiş basınç rejimleri, genellikle ürün akışının son toplanmasından hemen önce yerleştirilen bir basınç regülatörü ile kolayca elde edilir. Ayrıca, analiz için çeşitli araçlar ve saflaştırma modülleri uygulanabilir. Daha da önemlisi, bu ayrı ayrı parçaların tümü birbirinin yerine geçecek şekilde ve tekrarlanarak düzenlenebilir ve bu da sonsuz sayıda olası değişiklikle sonuçlanır. [20, 44-49]

Bir reaksiyonu sürekli akışta yürütmek için bazı protokollere bakıldığında, genellikle bu işlemlerin basit olduğu görülür: bir akış reaktörü oluşturulması, uygun koşulların ayarlanması, ilgili başlangıç malzemelerinin, katalizörlerin ve reaktantların yüklenmesi, sistemin çalıştırılması ve ürün reaktörden ayrılana kadar beklenilmesi. Ancak daha gerçekçi olarak, herhangi bir akış süreci, akış reaktörü ünitesinin derinlemesine optimizasyonunu ve reaksiyon için uygun koşulları bulmayı içeren bir dizi deneyin sonucudur. Bir cam balonda önemsiz olan bazı dönüşümler, akışta zorlayıcı olabilir ve özel ekipman veya hatta sürece tamamen yeni bir yaklaşım gerektirebilir. Tek bir akış kurulumu, sürekli sentezdeki tüm reaksiyonları barındıramaz, ancak modüler tasarım, çoğu dönüşüme erişmek için reaksiyon koşullarının kolayca uyarlanmasına izin verir. Dikkatle hazırlanmış bir akış süreci, yüksek oranda tekrarlanabilir ve

ölçeklenebilir protokoller sunar veya sentetik kimyanın olanaklarını yeni alanlara genişletmeye olanak sağlar. [20, 30, 50]

4. Akış Kimyasına Son Bakış ve Gelecek Perspektifler

Mikroakışkan teknolojileri, endüstriyel süreçte yararlanılan önemli ve çekici özellikler sunar. Son zamanlarda ilaç şirketlerinin de dikkatlerini aktif farmasötik bileşiklerin hazırlanmasında akış kimyasının kullanımına çevirmeleri şaşırtıcı değildir. Akış kimyası, akış halindeki kimyasalların sentezini, prosesin hat-içi izlenmesi için yeni analitik teknolojilerle birlikte, izolasyon ve saflaştırmayı hızlandırmak için etkinleştirici teknolojilerle birleştirme olasılığına bağlı olarak oldukça güçlü, gelecekte daha da güçlenecek bir eğilimdir. Ayrıca düşük üretim, işletme ve bakım maliyetleri, düşük güç tüketimi, proseste kullanılan az miktarda malzeme nedeniyle artan güvenlik ve paralel olarak ölçeklendirme, endüstriyel bir sentezdeki olası uygulamalar açısından çok çekici özelliklerdir. Bununla birlikte, silikon, cam ve çelik ya da diğer metallerden mikro reaktörler üretmeye yönelik teknolojiler mevcut olmasına rağmen, yine de mikroreaktörler tahmin edilebileceği gibi yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu çoğunlukla küçük boyutları nedeniyle mikroreaktörlerin kirlenmeye ve tıkanmaya, kanallar arasında sızıntılara eğilimli olduğu ve bunların güvenilirliğinin ve akıştaki ömrünün bilinmediği ve bu durumun mevcut risk faktörünün yerini alamayacak kadar büyük olduğu algısına bağlıdır. [18]

Nihayetinde sürekli akış muazzam bir ilerleme kaydetmiş ve son on yılda çok sayıda reaksiyona uygulanmıştır. Son zamanlarda araştırma topluluğu, kesikli proseste düşük performans gösteren reaksiyonları gerçekleştirmek için mevcut teknolojiyi kullanmaya odaklanmıştır. Bifazik reaksiyonlar, özellikle gaz-sıvı reaksiyonları, kütle akış kontrolörleri akış hızları ve eşdeğerleri üzerinde hassas kontrol sağladığından, akışta daha yaygın hale gelmektedir. Son derece hızlı reaksiyonlar, özellikle litiasyonlar, akış kimyasının önemli bir parçası olmaya devam etmektedir. İlginç bir şekilde, yüksek sıcaklık ve basınç akış reaksiyonları, yetersiz ölçeklenebilir olan mikrodalga kesikli reaksiyonlarını tamamlayıcı bir teknik haline gelmektedir. Son olarak, kendi kendini optimize eden sistemler, organik sentezi hızlandırmak için umut vericidir. Gelecek, kimyagerlerin ve kimya mühendislerinin geleneksel yöntemleri rafa kaldırıp bu yeni heyecan verici sistemler bütününe ne oranda adapte olacağını gösterecektir. [20]

5.Kaynakça

1- Jensen, K. F. (2017). Flow chemistry-microreaction technology comes of age. *AIChE Journal*, *63*(3), 858-869.

2- Microsystem technology for chemical and biological microreactors: Papers of the workshop on microsystem technology, mainz, 20-21 february, 1995. Mainz: Weinheim, VCH; 1996. Ehrfeld W, ed. Dechema monographs; No. 132.

3- Jensen, K.F. (199). Microchemical systems: Status, challenges, and opportunities. *AlChE J.*, 45(10), 2051-2054.

4- Hessel, V., Renken, A., Schouten, J.C., I.Yoshida, J., eds. Handbook of micro process technology (volume 1 - 3). Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2009. Handbook of micro process technology.

5- Ley, S.V., Fitzpatrick, D.E., Myers RM, Battilocchio, C., Ingham, R.J. (2015). Machine-assisted organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54(35), 10122-10136.

6- Ley. S.V., Fitzpatrick, D.E., Ingham. R.J, Myers, R.M. (2015). Organic synthesis: March of the machines. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54(11), 3449-3464.

7- Elvira. K.S., Solvas, X.Ci., Wootton, R.C.R., DeMello, A.J. (2013). The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis. *Nature Chem.* 5, 905-915.

8- Jensen, K.F., Reizman, B.J., Newman, S.G. (2014). Tools for chemical synthesis in microsystems. *Lab Chip*. 14(17), 3206-3212.

9- Ingham, R.J., Battilocchio, C., Fitzpatrick, D.E., Sliwinski, E., Hawkins, J.M., Ley, S.V. (2015). A systems approach towards an intelligent and self-controlling platform for integrated continuous reaction sequences. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54(1), 144-148.

10- Anderson, N.G. (2012). Using continuous processes to increase production. *Org. Process Res. Dev.* 16(5), 852-869.

11- Gutmann, B., Cantillo, D., Kappe, C.O. (2015). Continuous-flow technology a tool for the safe manufacturing of active pharmaceutical ingredients. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54(23), 6688-6728.

12- Leibfarth, F.A., Johnson, J.A., Jamison, T.F. (2015). Scalable synthesis of sequence-defined, unimolecular macromolecules by flow-ieg. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112(34), 10617-10622.

13- Marre, S., Jensen, K.F. (2010). Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems. *Chem. Soc. Rev.* 39(3), 1183-1202.

14- Simon, M.D., Heider, P.L., Adamo, A., (2014). Rapid flow- based peptide synthesis. *Chem. Bio. Chem.* 15(5), 713-720.

15- Cambié, D., Bottecchia, C., Straathof, N.J.W., Hessel. V., Noël, T. (2016). Applications of continuous flow photochemistry in organic synthesis, material science, and water treatment. *Chem. Rev.* 116(17), 10276-10341.
16- Mascia, S., Heider, P. L., Zhang, H., Lakerveld, R., Benyahia, B., Barton, P. I., Trout, B. L. (2013). End-to-end continuous manufacturing of pharmaceuticals: Integrated synthesis, purification, and final dosage formation. *Angewandte Chemie*. 125(47), 12585-12589.
17- Heider, P. L., Born, S. C., Basak, S., Benyahia, B., Lakerveld, R., Zhang, H., Jensen, K. F. (2014). Development of a multi-step synthesis and workup sequence for an integrated, continuous manufacturing process of a pharmaceutical. *Organic Process Research & Development*. 18(3), 402-409.
18- Porta, R., Benaglia, M., & Puglisi, A. (2016). ChemInform abstract: Flow chemistry: Recent developments in the synthesis of pharmaceutical products. *ChemInform,* 47(10), no-no.
19- Tsubogo, T., Oyamada, H., & Kobayashi, S. (2015). Multistep continuous-flow synthesis of (r)- and (s)-rolipram using heterogeneous catalysts. *Nature*. 520(7547), 329-332.
20- Plutschack, M. B., Pieber, B., Gilmore, K., & Seeberger, P. H. (2017). The Hitchhiker's guide to flow chemistry. *Chemical Reviews*. 117(18), 11796-11893.
21- Oka, S. Fluidized Bed Combustion; CRC Press, 2003; pp 211.
22- Avila, K., Moxey, D., de Lozar, A., Avila, M., Barkley, D., Hof, B. (2011). The Onset of Turbulence in Pipe Flow. *Science*. 333, 192−196.
23- Mallia, C. J., Baxendale, I. R. (2016). The Use of Gases in Flow Synthesis. *Org. Process Res. Dev.* 20, 327−360.
24- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T. (2000). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 1. Fundamentals. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Wiley-VCH*.
25- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T. (2000). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Wiley-VCH*.
26- Kobayashi, J., Mori, Y., Kobayashi, S. (2006). Multiphase Organic Synthesis in Microchannel Reactors. *Chem. - Asian J.* 1, 22−35.
27- Munirathinam, R., Huskens, J., Verboom, W. (2015). Supported Catalysis in Continuous-Flow Microreactors. *Adv. Synth. Catal.* 357, 1093−1123.

28- Paul, E. L., Atiemo-Obeng, V. A., Kresta, S. M. (2004). Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice; *John Wiley & Sons*, pp 1385.
29- Lamberto, D. J., Alvarez, M. M., Muzzio, F. J. (1999). Experimental and Computational Investigation of the Laminar Flow Structure in a Stirred Tank. *Chem. Eng. Sci.* 54, 919−942.
30- Yoshida, J.-i., Takahashi, Y., Nagaki, A. (2013). Flash Chemistry: Flow Chemistry that Cannot be Done in Batch. *Chem. Commun.* 49, 9896−9904.
31- Yoshida, J.-I. (2005). Flash Chemistry Using Electrochemical Method and Microsystems. *Chem. Commun.* 4509−4516.
32- Kappe, C. O. (2004). Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, 6250−6284.
33- Kappe, C. O., Pieber, B., Dallinger, D. (2013). Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality? *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, 1088−1094.
34- Glasnov, T. N., Kappe, C. O. (2011). The Microwave-to-Flow Paradigm: Translating High-Temperature Batch Microwave Chemistry to Scalable Continuous-Flow Processes. *Chem. - Eur. J.* 17, 11956−11968.
35- Bedore, M. W., Zaborenko, N., Jensen, K. F., Jamison, T. F. (2010). Aminolysis of Epoxides in a Microreactor System: A Continuous Flow Approach to β-Amino Alcohols. *Org. Process Res. Dev.*14, 432−440.
36- Zaborenko, N., Bedore, M. W., Jamison, T. F., Jensen, K. F. (2011). Kinetic and Scale-Up Investigations of Epoxide Aminolysis in Microreactors at High Temperatures and Pressures. *Org. Process Res. Dev.* 15, 131−139.
37- Douglas, J. J., Sevrin, M. J., Stephenson, C. R. J. (2016). Visible Light Photocatalysis: Applications and New Disconnections in the Synthesis of Pharmaceutical Agents. *Org. Process Res. Dev.* 20, 1134−1147.
38- Elliott, L. D., Knowles, J. P., Koovits, P. J., Maskill, K. G., Ralph, M. J., Lejeune, G., Edwards, L. J., Robinson, R. I., Clemens, I. R., Cox, B. (2014). Batch versus Flow Photochemistry: A Revealing Comparison of Yield and Productivity. *Chem. - Eur. J.* 20, 15226−15232.
39- Green, R. A., Brown, R. C. D., Pletcher, D., Harji, B. (2016). An Extended Channel Length Microflow Electrolysis Cell for Convenient Laboratory Synthesis. *Electrochem. Commun.* 73, 63−66.
40- Prier, C. K., Rankic, D. A., MacMillan, D. W. C. (2013). Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 113, 5322−5363.
41- Okhuma, T., Noyori, R. (2004). In Comprehensive Asymmetric Catalysis, Suppl. 1; Jacobsen, E. N., Pfaltz, A., Yamamoto, H., Eds. *Springer*, New York.

42- Sagamanova, I., Rodríguez-Escrich, C., Molnár, I. G., Sayalero, S., Gilmour, R., & Pericàs, M. A. (2015). Translating the Enantioselective Michael reaction to a continuous flow paradigm with an immobilized, fluorinated Organocatalyst. ACS Catalysis, 5(11),
43- Vural Guersel, I., Noel, T., Wang, Q., & Hessel, V. (2015). ChemInform abstract: Separation/Recycling methods for homogeneous transition metal catalysts in continuous flow. *ChemInform*, 46(23), no-no.
44- Reizman, B. J., Jensen, K. F. (2016). Feedback in Flow for Accelerated Reaction Development. *Acc. Chem. Res*. 49, 1786−1796.
45- Chanda, A., Daly, A. M., Foley, D. A., LaPack, M. A., Mukherjee, S., Orr, J. D., Reid, G. L., Thompson, D. R., Ward, H. W. (2015). Industry Perspectives on Process Analytical Technology: Tools and Applications in API Development. *Org. Process Res. Dev.* 19, 63−83.
46- Yue, J., Schouten, J. C., Nijhuis, T. A. (2012). Integration of Microreactors with Spectroscopic Detection for Online Reaction Monitoring and Catalyst Characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.*51, 14583−14609.
47- Fabry, D. C., Sugiono, E., Rueping, M. (2016). Online Monitoring and Analysis for Autonomous Continuous Flow Self-Optimizing Reactor Systems. *React. Chem. Eng.*1, 129−133.
48- Sans, V., Cronin, L. (2016). Towards Dial-a-Molecule by Integrating Continuous Flow, Analytics and Self-Optimization. *Chem. Soc. Rev.* 45, 2032−2043.
49- Hohmann, L., Kurt, S. K., Soboll, S., Kockmann, N. (2016). Separation Units and Equipment for Lab-Scale Process Development. *J. Flow Chem.* 6, 181−190.
50- Hessel, V., Kralisch, D., Kockmann, N., Noël, T., Wang, Q. (2013). Novel Process Windows for Enabling, Accelerating, and Uplifting Flow Chemistry. *Chem. Sus. Chem.* 746−789.

Polygonum dumetorum L. (Polygonaceae) Türünün Bazı Anatomik ve Mikromorfolojik Özellikleri

Emine YÜKSEL YEŞİLAY[1], Öznur ERGEN AKÇİN[2]

[1]Biyolog Cezeri Anadolu Lisesi, Batman, Türkiye
ORCID:0000-0003-1265-5007
[2]Ordu Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Ordu, Türkiye
ORCID:0000-0002-6875-6045

1.Giriş

Polygonum L. cinsi Polygonaceae familyasına dahildir. Polygonaceae familyası yaklaşık 48 cins ve 1200 tür içeren kozmopolit bir familyadır (Freeman ve Reveal, 2005; Sanchez ve Kron, 2008; Qaiser ve Perveen, 2011). Cinsin Türkiye'de 40 türü bulunmaktadır. (Güner vd., 2012). Türkiye'de bulunan *Polygonum* cinsi 4 seksiyona ayrılmıştır: *Aconogonon* Meissn., *Persicaria* (Miller) DC, *Polygonum* Meissn. ve *Tiniaria* Meissn. *P. dumetorum* L. türü *Persicaria* seksiyonundadır (Güner vd., 2000). *P. dumetorum* türü yerel olarak "su biberi" olarak bilinmektedir (Baytop, 1994). *Polygonum* türleri tıbbi bitki ve yenilebilen bitki olarak kullanılmaktadır. (Baytop, 1994; Özer vd., 2004; Töngel vd., 2005). Bazı *Polygonum* türlerinin yaprak anatomileri üzerine çalışmalar yapılmıştır (Lersten ve Curtis, 1992; Yasmin vd., 2009). Keshavarzi vd. (2012) 13 tek yıllık *Polygonum* türünün yaprak anatomilerini karşılaştırmışlardır. *P. cognatum* Meissn (Akçin vd., 2014), *P. hydropiper* L. *P. aviculare* L. (Yeşilay, 2018) türlerinin kök, gövde ve yaprak anatomileri incelenmiştir. Çeşitli araştırıcılar tarafından cinse ait bazı türlerin antimikrobiyal, antioksidant ve allelopatrik özellikleri belirlenmiştir (Rice, 1984; Mavi, 2000; Blum, 2004; Peng vd., 2003; Olaru ve Istudor, 2011). Bu çalışma ile *P. dumetorum* türünün kök, gövde, petiyol ve yaprak anatomilerinin ayrıntılı şekilde incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca türün yapraklarının mikromorfolojik özellikleri de belirlenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Bitki örnekleri Nisan-Ekim aylarında Trabzon ili, Yomra ilçesinden toplanmıştır. Örneklerin tayini Coode ve Cullen'e (1967) göre yapılmıştır. Araziden toplanan bitkiler anatomik incelemeler için %70'lik alkole konulmuştur. Bitkilerin kök, gövde ve petiyollerinden enine, yapraklarından ise hem enine hem de yüzeysel kesitler alınmıştır. Kesitlerin Nikon Eclipse E400 marka mikroskop ile çekilmiştir. Anatomik ölçümler NIS (Nikon Imaging System-Elements Imaging Software 3.00 SP5) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Yaprakların stoma indeksi hesaplanmıştır (Meidner ve Mansfield, 1968).

Elektron mikroskobu çekimleri için bitkinin kurutulmuş yaprak örnekleri çift taraflı karbon bant üzerine yapıştırılarak sabitlenmiştir. Sabitlenen örnekler 12.5-15 nanometre (nm) altın ile kaplanmıştır. Elektron çekimleri JSM-7001F markalı taramalı elektron mikroskobunda (SEM) 10-15 kilovolt'luk (kV) voltajla yapılmıştır.

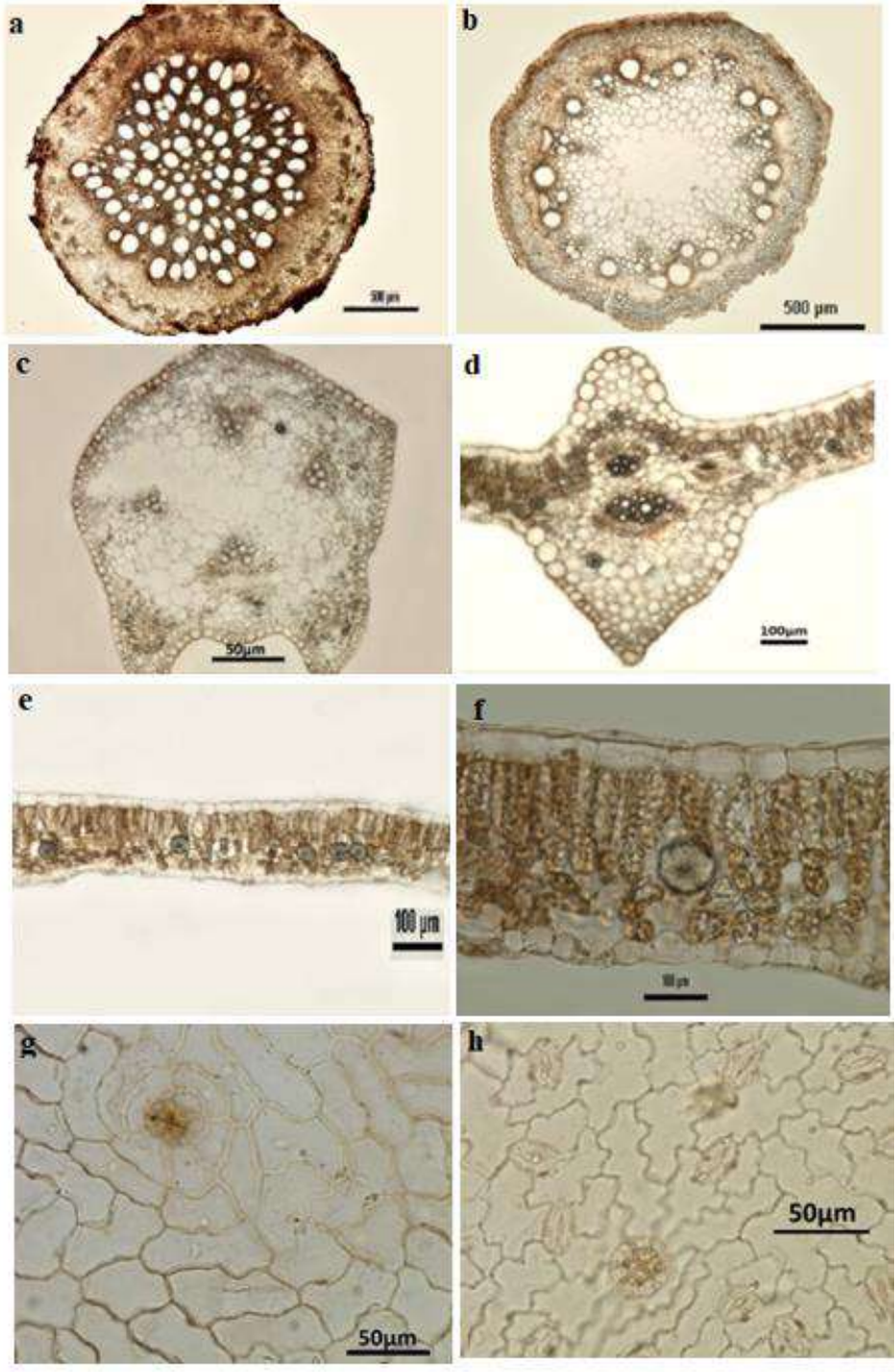
3. Bulgular

Türün kökü çok tabakalı peridermaya sahiptir. Peridermanın altında 7-10 sıralı hücrelerden meydana gelen korteks bulunmaktadır. Parankimatik hücrelerden oluşan korteks tabakasında küçük hücre grupları şeklinde sklerenkimatik lifler bulunmaktadır. Kambiyum tabakasının üstünde ortalama 7.83±1.24 X 16.81±3.21 µm boyutlarındaki hücrelerden oluşmuş çok sıralı (10-13) floem bulunmaktadır. Merkezi silindir kökte geniş bir yer kaplamaktadır. Ksilem hücreleri ortalama 60.16±15.86 µm çapındadır (Tablo 1, Şekil 1).

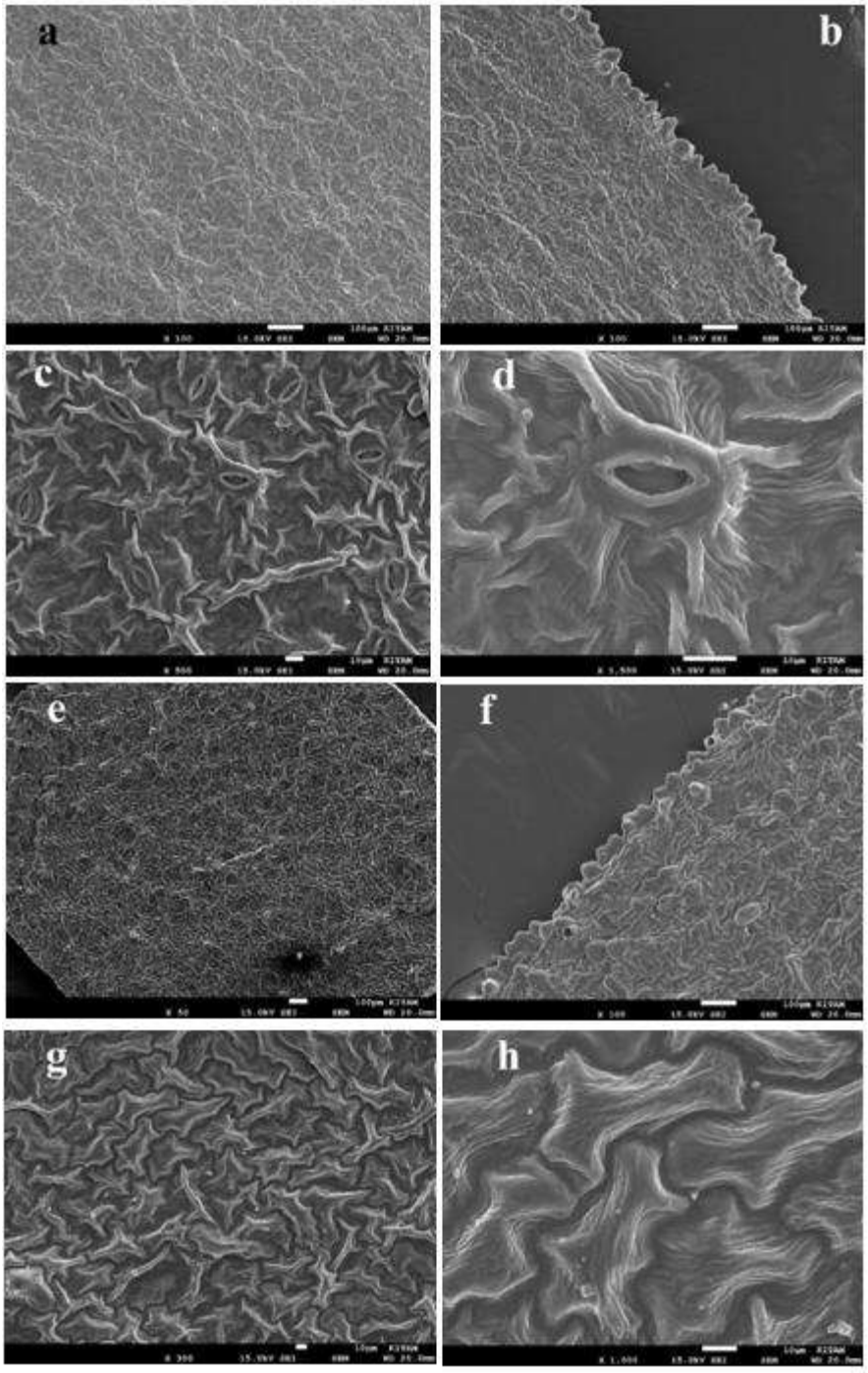
Gövdede tek sıralı epidermis tabakasının altında çok tabakalı (3-5) kollenkima hücreleri bulunmaktadır. Kollenkima hücrelerinin altında 5-8 sıralı sklerenkimatik hücrelerin olduğu görülmektedir. Floem 6-8 sıralı hücrelerden oluşmaktadır. Bu dokunun içinde çok sayıda druz kristalleri yer almaktadır. Ksilem hücre çapları 75.19±12.46 µm çapındadır. Öz bölgesi yuvarlağımsı büyük parankima hücreleri ile doludur (Tablo 1, Şekil 1).

Türün yaprak sapı bir tarafı çıkıntılı diğer tarafı yarım ay şeklinde bir yapıya sahiptir. Yaprak sapı 4.78±1.14 µm kalınlığında bir kutikula tabakası ile çevrilmektedir. Epidermis hücreleri tek sıralı ve ortalama 15.75±2.63 X20.09±3.58 µm büyüklüğündedir. Petiyol de ikişer çifti karşılıklı duran ve bir çifti de çıkıntılarda yer alan toplam 6 tane iletim demeti bulunmaktadır.

Türün yaprağı bifasiyal tiptedir. Yapraklar ortalama 3.87±0.95 µm kalınlığında kutikula tabakası ile kaplanmıştır. Yaprakların abaksiyal ve adaksiyal yüzeylerind bir sıralı epidermis hücreleri bulunmaktadır. Adaksiyal yüzeydeki hücreler daha büyüktür. Yaprağın mezofil tabakası 112.03±17.84 µm kalınlığa sahiptir. Mezofil tabakasında palizat parankiması tek sıralı (nadiren 2), sünger parankiması 3-4 sıralı hücrelerden oluşmaktadır. Mezofil içerisinde özellikle sünger parankiması kısmında çok sayıda druz kristalleri bulunmaktadır. Yaprak orta damarında karşılıklı iki tane iletim demeti bulunmaktadır. Orta damar hem ventral hemde dorsal yönde çıkıntı oluşturmuştur. Yapraklar stoma hücrelerinin durumuna göre hipostomatiktir. Stomalar sadece yaprakların alt yüzeylerinde bulunmaktadır. Stomalar anizositik ve anomositik tiptedir. Yaprakların üst yüzündeki epidermis hücreleri dikdörtgen şekillidir. Hücrelerin antiklinal çeperleri düz ve kavislidir. Alt epidermis hücrelerinin çeperleri dalgalı yapıdadır. Yaprakların hem alt hem de üst yüzeylerinde çok hücreli baş hücresine sahip salgı tüyleri bulunmaktadır. Salgı tüyleri genellikle peltat tiptedir. Alt yüzey için stoma indeksi 20.65 olarak belirlenmiştir (Tablo1-2, Şekil 1-2).



Şekil 1. *P. dumetorum.* a: kök enine kesiti, b: gövde enine kesiti, c: petiyol enine kesiti, d-f: yaprak enine kesiti. g: yaprak üst yüzeyi, h: yaprak alt yüzeyi.



Şekil 2. *P. dumetorum.* Elektron mikroskobu görüntüleri. a-d: yaprak alt yüzeyi. e-h: yaprak üst yüzeyi.

Tablo 1. *P. dumetorum* türünün bazı anatomik ölçümleri.

		En / çap (µm) Ortalama ± SH	Boy (µm) Ortalama ± SH
KÖK	Periderm hücreleri	17.47±5.04	42.62±8.87
	Korteks hücreleri	21.56±4.27	51.74±11.43
	Sklerenkimatik lifler	21.01±5.20	44.62±5.84
	Floem hücreleri	7.83±1.24	16.81±3.21
	Ksilem hücreleri	60.16±15.86	-
	Öz hücreleri	5.85±1.46	12.24±2.22
GÖVDE	Epidermis	12.42±2.45	29.13±8.08
	Kollenkima	14.32±2.29	7.74±1.71
	Korteks hücreleri	8.31±1.74	17.22±2.61
	Sklerenkima	15.36±2.20	-
	Floem hücreleri	4.71±0.98	10.87±1.26
	Ksilem hücreleri	75.19±12.46	-
	Öz hücreleri	71.14±9.21	-
YAPRAK SAPI	Epidermis hücreleri	15.75±2.63	20.09±3.58
	Korteks hücreleri	42.82±7.91	-
	Floem hücreleri	6.64±1.14	10.32±1.46
	Ksilem hücreleri	21.88±3.40	-
YAPRAK	Üst epidermis hüc.	18.37±4.53	34.43±10.00
	Palizat parankiması	16.45±4.58	46.20±8.18
	Sünger parankiması	18.33±3.25	-
	Alt epidermis hüc.	13.93±5.38	27.31±5.58
	Kutikula	3.87±0.95	-

Tablo 2. *P. dumetorum* türünün epidermal hücrelerinin özellikleri.

	Yaprak üst yüzey Ortalama (μm)	Yaprak alt yüzey Ortalama (μm)
Stoma hücreleri en	-	19.66±1.29
Stoma hücreleri boy	-	28.14±2.23
Epidermis hücreleri en	26.81±2.97	23.10±4.42
Epidermis hücreleri boy	58.87±9.31	60.02±9.16
Stoma hücre sayısı	-	8.8
Epidermis hücre sayısı	28,3	33.8
Stoma indeksi	-	20.65

4. Tartışma ve Sonuç

P. dumetorum türünün anatomik ve mikromorfolojik yapısı ayrıntılı şekilde incelenmiş ve diğer türlerle karşılaştırılmıştır. *P. dumerotum* türünün kökü sekonder kalınlaşma göstermektedir. Kökün korteks tabakasında bulunan sklerenkimatik hücreler küçük gruplar meydana getirmiştir. Türün sinonimi olan *Fallopia dumetorum* (L.) Holub türünde de kök korteksinde gruplar halinde sklerenkimatik yapıların varlığı tespit edilmiştir (Olaru vd., 2014). Kökün öz bölgesi primer ksilem elemanları ile doludur. *Polygonum* türlerinin bir kısmında öz bölgesinde primer ksilem elemanlarının bulunduğu bazılarında ise parankima hücrelerinin yer aldığı bildirilmiştir (Yeşilay, 2018). *P. dumetorum* türünün gövdesinde tek sıralı koruyucu tabaka bulunmaktadır. Bu tabakanın altında çok sıralı (3-5) kollenkima hücreleri yer almaktadır. *Polygonum* türlerinde gövdede bulunan kollenkima hücrelerinin tabaka sayısı ve bulundukları yerler farklılıklar göstermektedir. *P. cognatum* türünde 1-2 sıralı, *P. aviculare* türünde büyük iletim demetlerinin üst kısımlarına gelen yerlerde kümeler halinde kollenkima hücreleri bulunmaktadır. (Akçin vd., 2014; Yeşilay, 2018). Hameed vd. (2010) *P. plebejum* türünde epidermis tabakasının 2 sıralı olduğunu bildirmişlerdir. Polygonaceae familyasında kalsiyum okzalat kristalleri bulunmaktadır (Metcalfe ve Chalk, 1979). Cins için druz kristallerin varlığının ve bulunduğu yerin önemli olduğu bildirilmiştir (Keshavarzi vd., 2012). İncelediğimiz türde gövde, petiyol ve yaprakta druz kristalleri bulunmaktadır. Türün yaprağında bulunan druz kristalleri büyük ve çok sayıdadır. Türün korteksinde çok sıralı sklerenkimatik hücreler yer almaktadır. *P. hydropiper* türünde 2-4 sıralı sklerenkimatik halka bulunurken *P. aviculare* türünde sklerenkimatik hücrelere rastlanılmamıştır

(Yeşilay, 2018). İncelediğimiz türün korteksinde salgı yapıları görülmektedir. *P. aviculare* ve *P. cognatum* türlerinde ise gövdenin öz bölgesinde bu yapılara rastlanılmıştır. (Akçin vd., 2014; Yeşilay, 2018).

P. dumetorum türünde yaprakların üst yüzeylerindeki epidermis hücreleri düz veya kavisli, alt yüzeylerindeki epidermis hücreleri ise girintili çıkıntılı çeperlere sahiptir. *P. aviculare* türünde ise hem alt hem de üst yüzeyde bulunan epidermis hücrelerinde düz veya kavisli çeperler bulunmaktadır (Yeşilay, 2018). Ayodele ve Olowokudejo (2006) Polygonaceae familyasında epidermal karakterlerin taksonların belirlenmesinde önemli olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmalarında Polygonaceae familyasındaki türlerin yaprak epidermal hücrelerin izodiametrik, düzensiz veya sıklıkla kavisli, düz ve dalgalı olduğunu belirtmişlerdir.

Polygonum türlerinde yapraklar bifasiyal veya ekvifasiyal tipte bulunabilmektedir. İncelediğimiz türde yaprak tipi bifasiyaldir. *P. aviculare* ve *P.cognatum* türlerinde yaprak tipinin ekvifasiyal, *P. hydropiper* türünde ise bifasiyal olduğu belirlenmiştir (Keshavarzi vd., 2012; Akçin vd., 2014; Yeşilay, 2018).

İncelediğimiz *P. dumetorum* türünde yapraklar hipostomatik tiptedir. *Polygonum* türleri ile yapılan çalışmalarda genellikle yaprakların her iki yüzeyinde de stomaların bulunduğu belirlenmiştir (Ayodele ve Olowokudejo, 2006;) Bunawan vd., 2011; Yeşilay, 2018). Bazı çalışmalarda Polygonaceae familyasında stomaların değişken olduğu ve taksonların sınıflandırılmasında kullanılamayacağı belirtilmiştir (Lersten ve Curtis, 1992; Bunawan vd., 2011). İncelediğimiz türde komşu hücrelerine göre anomositik tip stomalar daha yoğun olarak bulunmaktadır. *Polygonum* türleri ile yapılan çalışmalarda genellikle parasitik, anizositik ve anomisitik tip stomaların bulunduğu belirtilmekle beraber bazı türlerde perisitik ve staurositik tip stomalara da rastlanılmıştır (Olaru vd., 2014; Yasmin vd., 2009; Akçin vd., 2014).

Teşekkür: Bu çalışma (TF 1519) Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir. Bu çalışma "Bazı *Polygonum* L. (Polygonaceae) türleri üzerinde morfolojik, anatomik ve mikromorfolojik bir araştırma" başlıklı yüksek lisans tezinin bir bölümüdür. Çalışmanın bir kısmı XIII. Uluslararası Katılımlı Ekoloji ve Çevre Kongresinde poster bildiri olarak sunulmuş kongre kitapçığında kısa özet olarak basılmıştır.

Kaynaklar

1. Akçin, Ö. E., Akçin, Y. & Akbulut, M. K. (2014). The ethnobotanical and anatomical properties of *Polygonum cognatum* Meıssn. (Polygonaceae), Biological Diversity and Conservation, 7: 117-121.
2. Ayodele, A. E. & J. D. Olowokudejo, (2006). The family Polygonaceae in West Africa: Taxonomic significance of leaf epidermal characters. South African J. Bot., 3: 442–459
3. Baytop, T. (1984). Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi (Geçmişte ve Bugün). İstanbul Univ. Eczacılık Fak. İstanbul Üniv. Yayınları No: 3255, Eczacılık Fak. Yayınları No: 40, İstanbul.
4. Baytop, T. (1994). Türkçe Bitki Adları Sözlüğü. Atatürk Kültür, Dil ve Tarih Yüksek Kurumu Türk Dil Kurumu Yayınları 578, Ankara.
5. Blum, U. (2004). Fate of phenolic allelochemicals in soils–the role of soil and rhizosphere microorganisms. Allelopathy: chemistry and mode of action of allelochemicals, 57- 76
6. Bunawan, H., Talip, N., & Noor, N. M. (2011). Foliar anatomy and micromorphology of *Polygonum minus* Huds. and their taxonomic implications. Australian Journal of Crop Science, 5(2), 123.
7. Bunawan, H., Choong, C. Y., Md-Zain, B. M., Baharum, S. N., & Noor, N. M. (2011). Molecular systematics of Polygonum minus Huds. based on ITS sequences. International journal of molecular sciences, 12(11), 7626-7634.
8. Coode M.J.E. & Cullen J. (1967): Polygonum L. – In: Davis P.H. [ed.]: Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 2: 269–281. – Edinburgh: Edinburgh Univ. Press.
9. Freeman, C.C. & J.L. Reveal. (2005). Polygonaceae.Vol. 5. Flora of North America, Oxford University Press: pp. 216-221.
10. Güner, A., Özhatay, N. Ekim, T. & Baser, K.H.C. (2000). Flora of Turkey and East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Edinburgh, Vol. 11 supplement.
11. Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. & Babaç, M.T. (ed.) (2012). Türkiye Bitkileri listesi (Damarlı Bitkiler). İstanbul: Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını.
12. Hameed, I., Hussain, F. & Dastagır, G. (2010). Anatomical Studies of Some Medicinal Plants of Family Polygonaceae. Pakistan Journal of Botany. 42/5: 2975-2983.
13. Inamdar, J. A. (1970). Epidermal Structure and development of stomata in some Polygonaceae. Plant Sciences. 72/2:91-98.

14. Inamdar, J.A. (1971). Epidermal structure and development of stomata in some Polygonaceae. Proc. Ind. Acad. Sci., 72: 91–98
15. Keshavarzi, M., Mosaferi, S., & Shojaii, M. (2012). Leaf anatomical studies of the annual species of *Polygonum* sl (Polygonaceae) in Iran. Phytol. Balcan, 18(2), 127-133.
16. Lersten, N. R., & Curtis, J. D. (1992). Foliar anatomy of *Polygonum* (Polygonaceae): survey of epidermal and selected internal structures. Plant systematics and evolution, 182(1-2), 71-106.
17. Mavi, A. (2000). *Polygonum cognatum* Meissn.(Madımak) ve *Rumex crispus* L.(Evelik) Bitkilerinin Antioksidant Aktivitelerinin Mukayesesi,Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı Kimya Eğitimi Bilim Dalı, Erzurum.
18. Mitchell, R.S. (1971). Comparative leaf structure of aquatic *Polygonum* L. species. American J. Bot., 58: 342–360
19. Metcalfe, C. R. & Chalk, L. (1979). Anatomy of the Dicotyledons, Oxford University Press, Oxford.
20. Meidner, H. & Mansfield, T. A. (1968). Physiology of stomata. Physiology of stomata.
21. Olaru, O. T., & Istudor, V. (2011). Study over the cytotoxic activity of *Polygonum hydropiper* L.(Polygonaceae). In Timmedica International Congress and Exibition-4th edition, News in Medicine, Timișoara (pp. 16-18).
22. Olaru, O. T., Ancuceanu, R. V., Anghel, A. I., Dinu, M., Seremet, O. C., & Istudor, V. (2014). Botanical investigation of *Fallopia dumetorum* (L.) Holub (Polygonaceae) and qualitative and quantitative assessment of its polyphenolic compounds. Acta Medica Marisiensis, 60(2), 67-71.
23. Özer, Z., Tursun, N. & Önen, H. (2004). Yabancı Otlarla Sağlıklı Yaşam (Gıda ve Tedavi). 5. baskı, Ankara: 4RENK.
24. Peng, F.Z., Sıtrack, D., Baumert, A., Subramaniam, R., Goh, K.N., Chia, F.T., Tan, N.S. & Chia, S.L. (2003). Antioksidant flavonoids from leaves of Polygonum hydropiper L.. Phytochemistry, 62: 219-228.
25. Rice, E.L., 1984. Allelopathy, Orlando: Academic. p. 422.
26. Sanchez, A., & Kron, K. A. (2008). Phylogenetics of Polygonaceae with an emphasis on the evolution of Eriogonoideae. Systematic Botany, 33(1), 87-96.
27. Töngel, Ö. M. & Ayan, İ (2005). Samsun İli Çayır Mera alanlarında Yetişen Bazı Zararlı Bitkiler ve Hayvanlar Üzerindeki Etkileri. J. of Fzc. Of Agric.,OMU,20 (1): 84-93

28. Yasmin, G., M.A. Khan, N. Shaheen & M.Q. Hayat (2009). Micromorphological investigation of foliar anatomy of genera *Aconogonon* and *Bistorta* of family Polygonaceae. Int. J. Agric. Biol., 11: 285–289
29. Yasmin, G., Khan, M. A., Shaheen, N., Hayat, M. Q., Ullah, Z., & Munsif, S. (2009). Systematic value of foliar anatomical features in *Polygonum* L. species, family polygonaceae from Pakistan. Int. J. Agric. Biol, 11, 731-736.
30. Yeşilay. E.Y (2018). Bazı *Polygonum* L. (Polygonaceae) türleri üzerinde morfolojik, anatomik ve mikromorfolojik bir araştırma. Ordu üniversitesi/Fen Bilimler Enstitüsü, Ordu.

Lavanta Bitkisi ve Özütünün Bazı Kullanım Olanakları

Rahile ÖZTÜRK[1], Gökhan ZENGİN[1], Emre ARSLAN[2]

[1]Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Konya,
rozturk@selcuk.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7976-1790,
[2]Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Konya,
gokhanzengin@selcuk.edu.tr. ORCID: 0000-0001-6548-7823.
[3]Selçuk Üniversitesi, Veteriner Fakültesi,
Zootekni ve Hayvan Besleme Bölümü, Konya,
emre.arslan@selcuk.edu.tr. ORCID: 0000-0002-4609-8395.

1. GİRİŞ

Bitkiler, insanların hem temel besin kaynakları hem de ilk ilaçlarıdır. Sekonder bileşikler (alkoloidler, uçucu yağlar, glikozidler, flavanoidler, tanenler, fenoller, renk maddeleri ve reçineler) açısından zengin olan bitki türleri tıbbi ve aromatik bitkiler grubunda yer almaktadır (Baydar, 2005). Aromatik bitkiler hoş kokuları, tatlandırıcı ve tıbbı özelliklerinden dolayı Dünya' da birçok medeniyet tarafından geçmişten günümüze kadar süregelen bir şekilde kullanılmıştır (Demirezer, 2010). Aromatik bitkilerin sağlamış olduğu yararların yanı sıra yüksek katma değere sahip olmaları da, önemli bir üretim konusu olmaları sonucunu doğurmuştur (Acıbuca ve Budak, 2018; Aytuğar ve Aydoğdu, 2021). Bu bitkilerin çeşitli yöntemlerle elde edilen bitkisel özütler ve uçucu yağlarının antimikrobiyal etkilere sahip olduğu bilinmektedir (Dorman ve Deans, 2000; Akgül, 1993). Yapay koruyucuların sağlık üzerine olan yan etkilerinden dolayı tüketicilerin doğal antimikrobiyal maddelere ilgisi artmış olup bu nedenle son yıllarda bitkisel maddelerin koruyucu etkileri üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır (Akgül, 1993; Koyuncu ve ark, 2008).

Aromatik bitkiler ve bunlardan elde edilen esansiyel yağlar, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de yüzyıllardan beri halk arasında hastalıkların tedavisi amacıyla ve gıda ürünlerinde koruyucu ve lezzet verici olarak kullanılmaktadır. Gelişen teknolojiye paralel olarak kullanımı gittikçe artmış bulunan sentetik katkı maddelerinin sağlık üzerinde birçok yan etkilerinin ortaya konmuş olması ve mikroorganizmaların sentetik antimikrobiyallere karsı direnç oluşturması gibi nedenler, tıbbi ve aromatik bitkilerin ve bunlardan elde edilen esansiyel yağların ve ekstraktların kullanımını ön plana çıkarmış ve bu ürünlerin gıdalarda, hayvan yemlerinde ve organik tarım uygulamalarında kullanımının geliştirilmesiyle ilgili çalışmaları hızlandırmıstır. Bitki esansiyel yağlarının antibakteriyel, antifungal, antiviral, antioksidatif ve antimutajenik etkilerine yönelik elde edilen araştırma sonuçları genel olarak pozitif yöndedir. Bu nedenle bitkisel uçucu yağ ve ekstrakt kullanımının etkili çözüm yollarından biri olabileceği kabul edilmektedir. Bitki esansiyel yağlarının çoğunda mutajenik etkinin görülmemesi, bu yağların birçok sentetik gıda katkı maddesinin yerine kullanılabilecek potansiyel bir kaynak olduğunu göstermektedir (Bayaz, 2014).

2. BİYOLOJİK MÜCADELE

Artan dünya nüfusuna paralel olarak besin ihtiyacı artmış ve mevcut tarım alanlarından daha fazla verim elde edilmesi yoluna gidilmiştir. Yapılan yoğun üretimler beraberinde hastalık ve zararlılarda artışlara sebebiyet vermiştir. Son yıllarda artan hastalık ve zararlılar ile mücadelede özellikle konvensiyonel

üretimde çözüm kimyasal mücadele olarak görülmekte iken bu durum çevre kirliliğine ve beraberinde besin zincirinde kalıntılara sebep olur. Bu kalıntılar canlılar üzerinde toksisite veya değişik olumsuz etkiler ortaya çıkarabilmektedir. Buna karşın bitkisel üretimde kimyasal girdileri minimuma indirmek amacıyla alternatif mücadele yöntemlerine yönelim olmuştur. Bu yöntemlerden birisi de uçucu yağların tarımsal hastalık ve zararlılara karşı kullanılması olmuştur. Bitkiler aleminde mevcut bitki türlerinin yaklaşık 1/3'ü uçucu yağ içermektedir. Ülkemizin bitki biyoçeşitliliği göz önüne alındığında uçucu yağ içeren bu bitkilerin sürdürülebilir uygulamaları ile mücadeleye dahil edilmesi büyük önem arz etmektedir (Nohutçu ve ark., 2021).

Pestisitlerin kullanımından kaynaklanan sorunların önüne geçmek amacıyla biyolojik mücadeleye yönelim söz konusudur. Bu alternatif mücadele yöntemlerinde bitki uçucu yağları ve bitkisel ekstraktlar yer almaktadır (Nohutçu ve ark., 2021).

3. UÇUCU YAĞLAR ve ÖZELLİKLERİ

Günümüzde bitkiler alemi yaklaşık 300 familya ile temsil edilmekte ve bunların 1/3' ü uçucu yağ içermektedir (İşcan ve ark., 2002; Kesdek ve ark., 2015). Uçucu yağlar kozmetik, gıda, parfümeri gibi alanlarda katkı maddesi, koruyucu, koku ve dezenfektan özelliklerinden dolayı sıkça tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalarda 200 civarı bitki türünün pestisit olarak kullanılma potensiyeli olduğu fakat günümüzde bunun sadece %1 oranının değerlendirildiği bildirilmiştir. Uçucu yağların zararlılar üzerindeki etki mekanizması doğrudan püskürtme (kontakt etki) veya solumun yoluyla olmakta ve özellikle depo zararlılarında fumigasyon yöntemi tercih edilmektedir (Göktürk ve ark., 2020).

Güçlü antibakteriyel özellikleri ile ön plana çıkan uçucu yağların patojen gelişimini baskıladığı, bitkilerde sinyalizasyon ağında olumlu etki gösterip dayanıklılığı artırdığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Uçucu yağların pestisit, antibakteriyel ve antifungal özelliklerinin yanı sıra antiviral özelliğinin olduğu da tespit edilmiştir (Nohutçu ve ark, 2021).

Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar birçok amaç için kullanılmaktadır. Son yıllarda bu alana olan ilgi ve talebin artması, üreticileri daha ucuz maliyetle daha fazla üretim arayışlarına itmektedir. Günümüzde sentetik kökenli maddelerin yan etkilerinin daha fazla olması, özellikle antimikrobiyal olarak kullanılan sentetik ilaçlara karşı mikroorganizmaların direnç oluşturmaları gibi sebepler doğal bitkisel kaynakların ve bu maddeleri taşıyan tıbbi bitkilerin önemini daha çok arttırmıştır. Ayrıca, doğal ürünler olmalarının yanı sıra etkili ve güvenilirliklerinden dolayı doğal terapilerde ve artan tüketici talebindeki ilginin

güçlenmesi de bitkisel uçucu yağlarla ilgili daha ayrıntılı çalışma gerekliliğini beraberinde getirmiştir (Duman Özler, 2017).

Uçucu yağların kimyasal yapılarında en büyük grubu terpenler oluşturmaktadır. Bununla birlikte az miktarda alkoller, aldehitler, esterler, fenoller, azot ve kükürt içeren bileşikler de bulunmaktadır. Terpenlerin oksitlenmesi ile meydana gelen oksijenli türevler koku, tat ve terapötik özellikteki maddelerdir (Barnes ve ark., 2007).

İnsanlığın var oluşundan bu yana uçucu yağ içeren bitkiler majör olarak özellikle, etlerin ve bazı gıdaların saklanması, gıdanın ömrünün uzatılması için kullanılmaktadır. Günümüzde ise yemeklere, tat ve kokusunu geliştirmeleri açısından katılan bu bitkiler, bilim ilerledikçe, içeriklerinde ne olduğu, gıdaların bozulmasını nasıl engellediği konuları araştırılmaya başlanmıştır.

Uçucu Yağların Antimikrobiyal Etkisi

Uçucu yağların antimikrobiyal özelliklerinin araştırılmaya başlanması 19. yüzyılın sonlarını bulmuştur (Rogers, 2001).

Günümüzde kullanılan antibiyotiklerin bir kısmının, mikroorganizmalara karşı etkisi azalmıştır yada etkisini tamamen yitirmiştir. Bitkisel uçucu yağların veya aktif bileşenlerinin, gıdalardaki mikrobiyal gelişimin engellenmesinde kimyasallara göre iyi bir alternatiftir. Tıbbi aromatik bitkilerden elde edilen uçucu yağlar, gıdalarda patojen ve bozulma yapan bakterilerin çoğalmasını kuvvetli şekilde durdurabilmektedir (Shylaja and Peter, 2004).

Uçucu yağların en önemli özelliklerinden biri hidrofobik olmalarıdır. Bu özelliğin bakteri hücre membranını ve mitokondri lipitlerini parçalamasını, yapı zararlanmasını ve geçirgenliğin artmasını mümkün kıldığı ifade edilmektedir. Bakteri hücresinde meydana gelen bu yapısal bozulmalar, hücre içerisindeki iyonların ve diğer hücre içeriğinin hücre dışına doğru hareket etmesine neden olmaktadır. Bakteri hücreleri düşük miktardaki sızıntıları tolere edebilmektedir. Ancak, çok miktarda hücre içeriğinin kaybı (kritik iyon ve moleküllerin çıkışı) hücrenin ölümüyle sonuçlanmaktadır. Uçucu yağların hastalık yapıcı patojenlere karşı etkisinin incelendiği çoğu araştırmada, uçucu yağların gram pozitif bakterilere karşı etkisinin, gram negatif bakterilerden daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır (Sayın, 2019).

Aromatik bitkilerin uçucu yağı, ki bunların çoğu *Labiatae* familyasına ait olup, antimikrobiyal aktiviteye sahip oldukları gösterilmiştir (Koyuncu ve ark., 2008).

4. LAVANDULA sp.

Lavanta, ballıbabagiller (Lamiaceae) familyasından Lavandula cinsini oluşturan türlerin genel ismidir. Lavanta, içerdiği yüksek kaliteli uçucu yağ nedeniyle dünyada kültürü yapılan önemli bir parfüm, kozmetik ve ilaç bitkisidir. Bitkilerin hem kuru tomurcuğu hem de uçucu yağı yüzyıllardır tedavi ve kozmetik amaçlı kullanılmaktadır. Lavanta yağının antiseptik ve antibiyotik etkisi uçucu yağın karakteristik özelliklerinden bir tanesidir (Kesici Güler ve ark., 2015).

Lavanta, geçmişten beri insanlar tarafından severek kullanılan bitki türleri arasında olan bir türdür. *Lamiaceae* familyasından olan lavanta, yarı çalımsı biçimli, bir metreye kadar boylanabilen bir bitkidir. Dünya' da genellikle Akdeniz coğrafyasında yetişen lavantanın 39 türü bulunmaktadır (Aydoğdu, 2022).

Lavanta ismi Latince kökenli olup, yıkamak anlamına gelen ''lavare'' kelimesinden türetilmiştir (Sen, 2016). Lavanta yağı kozmetik ve ilaç sanayi başta olmak üzere birçok alanda kullanılan doğal bir bitki özütüdür (Şenkal, 2020). Ayrıca I. Dünya savaşında lavantanın antibakteriyel özelliğinden faydalanıldığına dair literatürler de mevcuttur. Lavanta yağının antibakteriyel, antifungal ve böcek ısırıklarına karşı da kullanıldığı bildirilmektedir (Cavanagh ve Wilkinson, 2002). Lavanta kullanımı ve biyoaktif rolünün daha iyi belirlenebilmesi için bilimsel araştırmalara ihtiyaç vardır (Cavanagh ve Wilkinson, 2005). Lavanta bitkisinden elde edilen yağlar, böcek, bakteri, güve ve sivrisinek mücadelesinde kullanılabildiğinden, kimyasalların yerine kullanılabilen bir üründür (Sen, 2016).

Dünya' da ticari değeri yüksek olan üç önemli lavanta türü vardır. Bunlar; *lavander* (*Lavandula angustifolia* Mill.= *L. officinalis* L.= *L. Vera* DC), *lavandin* (*Lavandula intermedia* Emerice x Loisel.= *L. hybrida* L.) ve *Spike lavander* (*Lavandula spica = L. latifolia* Medik.)' dir. İngiliz lavantası olarak adlandırılan lavander çeşitlerinin uçucu yağ kalitesi, melez lavanta olarak adlandırılan lavandin çeşitlerinin ise uçucu yağ verimi daha yüksektir (Aydoğdu, 2022).

Lavanta, toprak niteliği açısından seçici olmayan bir bitkidir. Kireççe zengin, süzek ve pH' ı 5.8- 8.3 olan, kuru ve kalkerli topraklarda çok iyi gelişme göstermektedir. Lavanta, sıcağa ihtiyaç duyan ve seven, aynı zamanda soğuğa da dayanıklı bir bitkidir (Aydoğdu, 2022).

Lavantanın Kullanım Alanları

Lavanta bitkisi; balı, çayı, yağı, suyu, sabunu, kurulmuş hali, sütü ve lavanta yastığı olarak bilinen değişik şekilleriyle kullanılan bir bitki türüdür (Aydoğdu, 2022).

Fitoterapide geniş kullanım alanı bulan lavanta, Türkiye' de yaygın olarak yetişmektedir. Lavantanın major etkili bileşenleri linalil asetat ve linalool' dur. Ülkemiz, Lamiaceae (Labiatae) familyasının önemli bir gen merkezidir.Bu familya, dünyada yaklaşık 250 cins ve 7000 tür, Türkiye Florası' nda ise 45 cins, 565 tür ve 735 takson ile temsil edilir. Türkiye, 245 endemik türle, %44.7, endemizm oranına sahiptir. Türkiye' nin, takson sayısı bakımından en zengin 3. familyası durumundadır.

Lavanta çok yıllık bir bitki olduğu için, aynı lavanta plantasyonundan en az 15 yıl çok iyi gelişir. Aşırı nemli, taban suyu yüksek ve organik maddesi çok olan topraklarda daha az uçucu yağ üretir. Lavantada hasat zamanı, uçucu yağ verimi ve kalitesi üzerinde çok etkilidir. Lavanta türlerinin yapraklarında flavonoitler, triterpenoitler ve 2- hidroksisinnamik asit esterleri tanımlanmıştır.

Lavanta çiçeğinin en önemli maddesi renksiz veya hafif sarı renkli uçucu yağdır. Hakiki bir lavanta çiçeği en az % 1 uçucu yağ içermelidir. Uçucu yağın kalitesi özellikle yağdaki linail asetat ve Linanol oranına göre değerlendirilmektedir. Ayrıca uçucu yağının içeriğindeki luteolin tipi flavonoidler bakteroistatik ve spazmotik etkiye sahip olmasının yanı sıra β-pinen, linalool, campher, terpineol, kafur, borneol, ferkan ve cineol gibi bileşikler de bulunmaktadır (Başer, 1993).

Lavanta Yağının Kullanımı

Bugün, en değerli uçucu yağlardan biri olarak lavanta, fitoterapi ve aromaterapide kullanılmaktadır. Aromaterapi, uçucu yağlardan fiziksel ve fizyolojik hastalıkları tedavi etmek için yararlanmayı içerir. Lavanta yağı, masaj yoluyla deriden, inhalasyonla da olfaktör geçit aracılığıyla etki eder. Absorbe edilen lavanta yağı farklı dokulara yönlendirilir, yatıştırıcı etki oluşturur, vücudun doğal iyileştirici prosesine katkıda bulunur. Ayrıca, koku maddeleriyle otonom sinir sistemi cevapları arasındaki bağlantının araştırıldığı bir çalışmada, oluşan cevaplarda bir canlanma meydana geldiği ve lavanta yağının "mutluluk" hissi oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Alzheimer hastalarında yapılan bazı çalışmalarda da lavender aromaterapisinin etkili olduğu, agresif davranış ve hislerde düzelme olduğu gözlenmiştir.

Lavender bileşenlerinin sitotoksik özellikleri bulunmaktadır. Lavanta uçucu yağında bulunan d-limonen' in en önemli metaboliti olan perilil alkolün hücre proliferasyonunda rol oynadığı yapılan bir çalışma ile tespit edilmiştir.

Lavanta yağı, yatak yaraları, yanıklar, böcek ısırıkları ve isilikte hem iyi bir koruyucu hem de tedavi edicidir. Ayrıca, topikal olarak akne, dilate gözenek, yüz skarlarının ve lekelerinin tedavisinde de kullanılmaktadır. Ayrıca, hayvanlar üzerinde yapılan bazı çalışmalarda antienflamatuvar, antinosiseptif (ağrılı uyaranı azaltma veya durdurma etkisine sahip olma) ve antihiperaljezik etkileri bulunmuştur (Duman Özler, 2017).

5. DEZENFEKTAN MADDELERİN KANATLI YUMURTALARINDA KULLANIMI

Dezenfektanların seçiminde ve kullanılmasında; Sağlık Bakanlığı tarafından kullanımına izin verilmiş olması, her kullanımda aynı etkiyi gösterebilmesi, herkes tarafından kolay uygulanabilir olması, kısa zamanda ve az konsantrasyonda çabuk sonuç verebilmesi, toksik etkisinin olmaması ve ürün güvenlik formlarının bulunması, yiyecek maddelerinde kullanılan dezenfektanların besinin veya suyun renginde, tadında bir değişiklik oluşturmaması, besinde veya yüzey üzerinde bulunan patojen bakterileri etkisiz hale getirebilmesi uygun dezenfektanın seçiminde önem taşıyan konulardır (Ayhan ve Bilici, 2015).

Kanatlı sektöründe türlerin devamlılığı yumurta üretiminin yanı sıra elde edilen yumurtalardan civciv/palaz üretimi ile mümkündür. Kuluçkahanelerde ve damızlık işletmelerde öncelikli amaç sağlıklı bir civciv/palaz üretmektir. Kümese hastalık yapan mikroorganizmaların girişini önlemek için iyi bir biyogüvenlik programının uygulanması gerekir. Yumurtalar mikroorganizmaların geçişine bariyer oluşturan yumurta kabuğu ve yapısına sahiptir. Ancak kuluçka makinesine aktarılmadan önce yeterli temizliğin yapılmaması, uygun dezenfektana tabi tutulmayan yumurtaların patojen mikroorganizmalara maruz kalma riskini arttırmaktadır. Bu riski en aza indirmek için sırasıyla; görünür tüm kalıntıların yumurta kabuk yapısına zarar vermeden temizlenmesi, köpüren deterjan benzeri ürünlerle yüksek basınçlı suda yıkama, kurutma ve dezenfektan uygulamalarının yapılması önerilmektedir (Ledoux, 2005; Ledoux, 2017a; Ledoux, 2017b). Kuluçkahanede *Esherichia coli*, *Salmonella*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas* ve *Aspergillus fumigatus* gibi patojenlere karşı tedbir alınması gerekmektedir (Thermote, 2006). Bu anlamda yumurtalara uygulanacak işlemlerin, yumurta kalitesi ve muhafazası gibi çevresel faktörlerin kuluçka

randımanını etkileyen faktörler olduğu söylenebilir (Salamon, 2020). Örneğin çatlak, kırık yumurtaların kuluçka makinesine yerleştirilmesi mikroorganizmaların üremesine, buna bağlı olarak kontaminasyona neden olabilir. Dezenfektanların kuluçkalık amaçlı kullanılacak yumurtalara kullanılması ile potansiyel patojenlerin uzaklaştırılması sağlanabilir (Van Meirhaeghe ve ark., 2019).

6. SONUÇ

Kullanımı insanlık tarihine kadar uzanan, geleneksel ve tamamlayıcı tıpta umut vaat eden çok önemli tıbbi ve aromatik bitkilerden birisi olan Lavanta (*Lavandula officinalis),* içeriğinde 150 biyoaktif bileşene sahip, bir çok hastalıkta antidepresan, antiseptik, antibakteriyel, analjezik, antienflamatuar, antimantar, yatıştırıcı ve sakinleştirici özelliklere sahip olması nedeniyle önemli bir tür olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ayrıca, tarihçesi çok eski bir geçmişe sahip olan ve tüm dünyaca bilinen bu bitkinin fitokimyası ve farmakolojik özelliklerinden dolayı, in vivo ve in vitro hayvan deneyleri çalışmaları için değerli birer kaynak olarak kullanılması nedeniyle, lavanta bitkisinden elde edilen ekstraktın, uygun dozlarının tespit edilerek kanatlı yumurtalarının dezenfeksiyonunda kullanılabilecek biyolojik kaynaklı bir madde olabileceği görüşündeyiz.

7. KAYNAKLAR

1. Acıbuca, V. ve Budak, D.B. 2018. Dünya' da ve Türkiye'de tıbbi ve aromatik bitkilerin yeri ve önemi. Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 33(1), 37-44.
2. Akgül A. 1993. Baharat Bilimi ve Teknolojisi. Gıda Tenolojisi Dernegi Yayınları, No: 15, 451sh, Ankara.
3. Aydoğdu, A. 2022. Lavanta Yetiştiriciliği El Kitabı. Ormancılık ve Tabiat Turizmi İhtisaslaşma Koordinatörlüğü, Kastamonu.
4. Ayhan, B. ve Bilici, S. 2015. Toplu beslenme sistemlerinde kullanılan gıda dezenfektanları. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 72(4), 323-336.
5. Aytuğar, S. ve Aydoğdu, A. 2021. Kırsal turizm çekiciliği olarak lavanta ve Kastamonu' nun lavanta turizmi potansiyeli. Uluslararası Türk Dünyası Turizm Araştırmaları Dergisi, 6(1), 72- 89.
6. Barnes, J., Anderson, L.A. ve Phillipson, J.D. (2007). Herbal Medicines, (3. baskı). pp. 30, UK: Pharmaceutical Press.
7. Başer, K.H.C. 2007. Lavanta. Bağbahçe Dergisi, sayı 9, 24-25.
8. Bayaz, M. 2014. Esansiyel yağlar: antimikrobiyal, antioksidan ve antimutajenik aktiviteleri. Academic Food Journal, 12(3), ISSN: 1304-7582, Online: 2148-015X. 45- 53.
9. Baydar H. 2005. Tıbbi, Aromatik ve Keyf Bitkileri Bilimi ve Teknolojisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları, No: 51, ISBN975-7929-79-4, 221 sh, Isparta.
10. Cavanagh, H.M.A. and Wilkinson, J.M. 2002. Biological activities of lavender essential oil. Phytotherapy research, 16(4), 301-308.
11. Cavanagh, H.M. and Wilkinson, J.M. 2005. Lavender essential oil: a review. Australian infection control, 10(1), 35-37.
12. Demirezer, L.Ö. 2010. Bitkilerin tıpta kullanılması konusundaki sorumluluklarımız. Bitkilerle Tedavi Sempozyumu, 5-6 Haziran 2010, 87-88, İstanbul.
13. Dorman, H.J.D. and Deans, S.G. 2000. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. Journal of Applied Microbiology, 88: 308-316.
14. Duman Özler, M. 2017. Piyasadan Temin Edilen Lavanta Örneklerinin Uçucu Yağ Bileşimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ün., Sağlık Bil. Enst., Farmakoknozi ABD., 54 sh, Eskişehir.
15. Göktürk, T., Kordali, S., Ak, K., Kesdek, M. ve Usanmaz Bozhuyuk, A. 2020. Insecticidal effects of some essential oils against *Tribolium*

confusum (du Val.) and *Acanthoscelides obtectus* (Say),(Coleoptera: Tenebrionidae and Bruchidae) adults. International Journal of Tropical Insect Science, 1-7.
16. İşcan, G., Demirci, F., Kırımer, N., Kürkçüoğlu, M., Başer, K. H. C. ve Kıvanç, M. 2002. Bazı Umbelliferae Türlerinden Elde Edilen Uçucu Yağların Antimikrobiyal Etkileri. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Eskişehir.
17. Kesdek, M., Kordali, S., Usanmaz, A. and Ercisli, S. 2015.The toxicity of essential oils of some plant species against adults of colorado potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* Say (Coleoptera: Chrysomelidae). Comptes rendus de l'Acad´emie bulgare des Sciences, 68(1): 127-136.
18. Kesici Güler, H., Dönmez, İ.E. ve Alay Aksoy, S. 2015. Tıbbi ve aromatik bitkilerin antibakteriyel aktivitesi ve tekstil sektöründe kullanımı. SDU Journal of Science (E-Journal), 10(2): 27-34.
19. Koyuncu, İ., Yıldırım, İ. ve Duranoğlu, S. 2008. Tıbbi ve aromatik bitkilerin antimikrobiyal özellikleri. Türkiy 10. Gıda Kongresi, 21- 23 Mayıs 2008, Erzurum.
20. Ledoux, L. 2005. The importance of hygiene and disinfection. Int. Hatchery Pract., 19: 13-15.
21. Ledoux, L. 2017a. Effective use of disinfectants in disease prevention and control. Int. Hatchery Pract., 31: 28-29.
22. Ledoux, L. 2017b. Effective use of disinfectants in disease prevention and control: II. Int. Hatchery Pract., 31: 21-23.
23. Nohutçu, L., Şelem, E., Tunçtürk, R. ve Tunçtürk, M. 2021. Uçucu yağların tarımsal hastalık ve zararlılara karşı kullanımı. Journal of Agricultural Faculty of Bursa Uludag University, 35(2), e ISSN: 2651-4044, 499-523.
24. Rogers, R., 2001. Spices and flavourings for meat and meat products. in Meat Science and Aplications, New York, USA.
25. Salamon A, 2020. Fertility and hatchability in goose eggs: A review. Int. J. Poult. Sci, 19(2), 51-65.
26. Sayın, A.Ü. 2019. Bazı Bitki Uçucu Yağlarının Antibakteriyal Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Ün., Gıda Müh. ABD, 37 sh, Nevşehir.
27. Sen, I. 2016. Lavender Essential Oil: Your Complete Guide to Lavender Essential Oil Uses, Benefits, Applications and Natural Remedies. The Fruitful Mind, p.6.

28. Shylaja, M.R. and Peter, K.V. 2004. The functional role of herbal spices. In K.V. Peter (Ed.), Handbook of Herbs and Spices, England: Woodhead Publishing.
29. Şenkal, B.C. 2020. The role of secondary metabolites obtained from medicinal and aromatic plants in our lives. ISPEC Journal of Agricultural Sciences, 4(4), 1071-1079.
30. Thermote, L. 2006. Effective hygiene within the hatchery. International Hatchery Practice, 20(5), 18-21.
31. Van Meirhaeghe, H., Schwarz, A., Dewulf, J., Immerseel, F., Vanbeselaere, B. and De Gussem, M. 2019. Transmission of poultry diseases and biosecurity in poultry production. Biosecurity in animal production and veterinary medicine: from principles to practice, 329-356.

Küresel Isınma ve Bulaşıcı Hastalıklar

Sevda TÜRKİŞ

Doç. Dr., Ordu Üniversitesi Eğitim Fakültesi Matematik ve Fen Eğitimi Bölümü
ORCID: 0000-0002-1853-8437

Yüksek sıcaklıklar, enerji harcayan biyokimyasal reaksiyonları (katabolizma ve anabolizma) hızlandırır, artan aktiviteye, büyümeye, gelişmeye ve üremeye izin verir. Bununla birlikte, daha hızlı metabolizma pozitif bir enerji dengesini sürdürmek için daha yüksek gıda tüketim oranları gerektirir. Bu, özellikle beslenmeyen serbest yaşam evreleri için sıcaklık arttıkça hayatta kalma oranını azaltabilir (örn. yumurtalar, kistler, larvalar; King ve Monis 2007). Örneğin *Cryptosporidium parvum* kistlerinin hayatta kalma süresi, yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalmasıyla azalır, çünkü artan metabolizma kistlerin enerji rezervlerini tüketir (Fayer ve diğ., 1998). Bu nedenlerden dolayı, sıcaklık ile bir organizmanın performansı (örneğin, büyüme, zindelik, yaşam süresi, üreme çıktısı) arasındaki ilişki dışbükey bir işlev izlemelidir. İklim, birden çok zaman ölçeğinde (günlük, mevsimsel, yıllık ve daha uzun) değişir ve bu tür değişikliklere karşı tampon oluşturmak için, çoğu hastalık vektörü dahil olmak üzere birçok ektoterm, davranışsal termoregülasyon kullanır. Ek olarak, ısı şoku proteinleri gibi moleküler mekanizmalar, diğer proteinlerin çeşitli sıcaklıklarda şekillerini korumalarına yardımcı olur (Feder ve Hofmann 1999). Ayrıca, organizmalar değişen iklimlere uyum sağlayabilir (Bradshaw ve Holzapfel 2001). Örneğin, sivrisinek *Wyeomyia smithii* soğuyan havadan önce diyapoza girmek için kısalan bir gün uzunluğu ipucunu kullanır; sıcaklığın daha soğuk olduğu daha yüksek enlemlerde, kayma daha erken gelir (Bradshaw ve Holzapfel, 2001). Patojenler ayrıca yerel olarak çevrelerine uyum sağlayabilirler. New York kökenli Ia Batı Nil Virüsü soyu, bulaşma için Güney Afrika kökenli II soyundan daha yüksek sıcaklıklar gerektirir (Reisen ve diğ., 2006). Bu nedenle, tüm türlerin alt ve üst sıcaklık limitleri olsa da, organizmalar genellikle iklimdeki önemli farklılıklarla başa çıkabilir hale gelebilmektedirler.

Homeros'un İlyada'sı (MÖ 800-900) kadar eski zamanlarda, insanlar sıtmanın (hasat ateşi) iklimle ilgili olabilecek mevsimsel döngüsünün farkındaydılar. Sıcaklık ve yağış mevsimle birlikte değiştiğinden, hastalık bulaşmasındaki mevsimsel değişkenlik, iklimin hastalıklar üzerinde bir etkisi olduğunu düşündürür. Bu nedenle, iklim değişikliğinin hastalıkları mevsimsel olarak etkileme olasılığının yüksek olmaktadır (Hay ve diğ., 1998). Endemik kolera da su sıcaklığının yüksek olduğu mevsimlerde ortaya çıkması da bu durum için iyi bir örnektir (Lipp ve ark. 2002).

Geniş çeşitlilik örüntülerine paralel olarak, birçok bulaşıcı hastalık, iklimle birlikte yaygınlık eğilimi göstermektedir. Sıtmanın ova bölgelerinde daha yaygın olduğu gözlemi (Lindsay ve Martens, 1998), bulaşıcı hastalıklarda gözlemlenen en eski uzamsal model olabilir. Örneğin, Tanzanya'da, yüksek rakımlarda serin iklim sivrisinek gelişim oranlarını bozduğundan, kişi başına düşen yıllık sivrisinek ısırığı sayısı yüksek rakımlarda hızla düşer (Bodker ve ark. 2003).

Ayrıca yüksek rakımlarda daha düşük sıcaklıklar bulaşıcı ajanların gelişimini yavaşlatarak yaşam döngülerini tamamlama süreçlerini bozar. Sonuç olarak, Afrika'da yüksek rakımlı insan yerleşimlerinde sıtma görülmemektedir (Lindsay ve Martens 1998). Benzer şekilde, Hawaii'deki endemik orman kuşları, kuş sıtmasından yalnızca serin, yüksek rakımlı sığınaklara kaçarak yakalanma oranlarını azaltırlar (van Riper ve ark. 2003). Başka bir deyişle, tropik iklim sıtma gibi bulaşıcı hastalıkları artırabilir ve bu da hastalık kontrolü için gerekli olan ekonomik büyümeyi baskılayabilir (Sachs ve Malaney, 2002).

Uzun vadeli iklim değişikliği etkilerinin birçok fiziksel ve biyolojik göstergesi belgelenmiştir. Bunlar: permafrostun çözülmesi; nehirlerde ve göllerde daha sonra donma ve buzun daha erken kırılması; çeşitli bitki ve hayvanların menzillerinde kutup bölgesi ve irtifa kaymaları; ağaçların daha erken çiçek açması, böceklerin ortaya çıkması ve kuşların yumurtlamasıdır (McCarthy ve diğ., 2001).

Bazı durumlarda ısınma, mevcut türlerin yaşam alanlarını sınırlayan engellerin kaldırılmasına veya yerlerinin değiştirilmesine neden olur. İstilacı yabancı türlerin yerleşmesini ve yayılmasını kolaylaştırması da muhtemeldir (Robinet ve Roques, 2010). İnsanların seyahat etme yeteneği ve ulaşımdaki çarpıcı gelişmeler, bulaşıcı hastalık bulaşmasını etkilemiştir. Sıtma, dang humması ve Batı Nil virüsü gibi hastalıkların kuluçka süresi içinde, enfekte bir kişi Afrika'daki bir yağmur ormanından Amerika Birleşik Devletleri banliyölerine kadar seyahat edebilir (Murphy ve Nathanson, 1994). Güneyden meyvelerle Amerika Birleşik Devletleri'ne taşınan siklospora örneğinde olduğu gibi, gıdanın sınırlar ötesine taşınması da bulaşıcı ajanların ithal edilmesine neden olabilir.

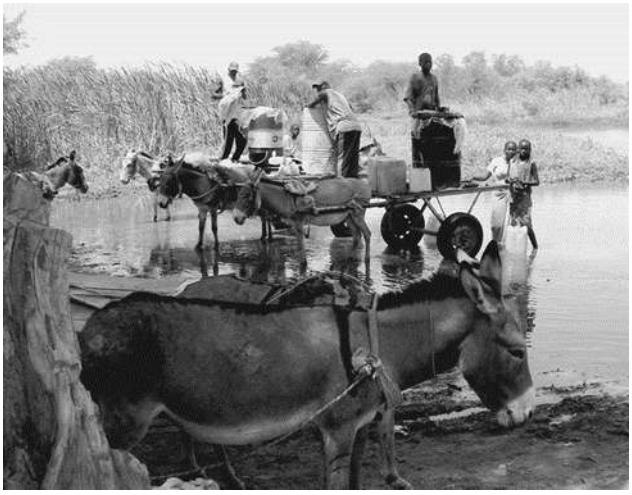
Hastalık analizleri, riski azaltmak için çok sayıda insan popülasyonu varlığı nedeniyle karmaşıktır. Hastalık ortaya çıksa bile, tespit ve tekrar raporlamadaki değişkenlik, insanlarda hastalık insidansındaki geçerli eğilimlerin belirlenmesinde başlıca engeller olmaya devam etmektedir.

İklim değişikliğindeki uzun vadeli eğilimlerin ve bulaşıcı hastalıkların insidansının nicel bir analizini engelleyen güçlüğe rağmen, birkaç çalışma bu tür ilişkileri bildirmiştir.

Rodo ve meslektaşları (2002), giderek güçlenen El Niño olayları ile Bangladeş'teki kolera yaygınlığı arasında 70 yıllık bir dönemi kapsayan güçlü bir ilişki buldular. Araştırmacılar, muhtemelen iklimle ilişkili durağan olmayan yıllar arası değişkenliğin etkisini incelemek için 1893'e kadar uzanan tarihsel kolera verilerinin bir zaman serisi analizini yürütmek için yenilikçi istatistiksel yöntemler kullandılar. Son yirmi yılda, El Niño Güney Salınımı (ENSO) önceki on yıllardan farklıydı. 1980'lerden bu yana, ENSO'da, Pasifik'teki bilinen

kaymadan beklenenin ötesinde belirgin bir yoğunlaşma olmuştur. 1970'lerin ortalarında başlayan havza sıcaklık rejimi ile yüzyılın ilk yarısında (1893–1940) kolera insidansı ilişkisinin zayıf olduğunu ve ENSO ile ilişkisiz olduğunu, yüzyılın sonlarında (1980–2001) ise ilişkinin güçlü ve ENSO ile tutarlı olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenle geçmişteki iklim değişikliği, yoğunlaştırılmış ENSO aracılığıyla bölgedeki kolera eğilimlerini çoktan etkilemiş olabilir.

Ormansızlaşma ve artan tarım ve mahsul sulama, baraj yapımı gibi artan arazi kullanımı değişiklikleriyle, iklim değişkenliğinin bulaşıcı hastalıklar üzerindeki olumsuz etkisi artabilir. Tarihsel olarak bu faaliyetler, yerel popülasyondaki bulaşıcı hastalıklardaki değişikliklerle ilişkilendirilmiştir. En sık etkilenen hastalıklar, vahşi ekosistemlerde doğal olarak bulunan ve hayvanlar arasında dolaşan, özellikle omurgalı rezervuarları ve omurgasız vektörleri olan hastalıklardır. Genel olarak bu tür değişiklikler, hayvan rezervuarlarının, vektörlerin ve patojenlerin popülasyonlarını etkileyen faktörlerden veya insan maruziyetiyle ilişkili faktörlerden kaynaklanır. Latin Amerika'da ormansızlaşma ve orman parçalanması, tilki rezervuarlarının ve ortama uyum sağlamış tatarcık vektörlerinin sayısındaki artışla bağlantılı olarak visseral leishmaniasis insidansında artışa neden olmuştur (Patz ve diğ., 2000). İnsanlarda ortaya çıkan bulaşıcı hastalıkların tahminen %75'i zoonotik patojenlere maruz kalmaktan evrimleşmiştir (Taylor ve diğ., 2001), bu nedenle ekolojik koşullarda yaban hayatı hastalıklarını etkileyen herhangi bir değişikliğin insan sağlığını doğrudan etkileme potansiyeli vardır (Şekil 1; Daszak ve diğ., 2000). İklim değişikliği muhtemelen patojenler ve konakçılar arasındaki ilişkileri doğrudan şu yollarla değiştirecektir: patojen gelişiminin zamanlamasını ve yaşam öykülerini değiştirerek; patojen hayatta kalmanın değişen mevsimsel kalıpları; konakçıların patojenlere duyarlılığını değiştirmek (Gubler ve diğ., 2001). Bununla birlikte, ekosistem süreçlerinin insan bulaşıcı hastalıklarını dolaylı olarak etkilemesi ile gerçekleşecektir (Wilson, 2001).



Şekil 1. Senegalliler, Senegal Nehri'nde su topluyor ve çamaşır yıkıyor. Bu, schistosomiasis (su salyangozları tarafından bulaşan bir kan kelebeği) için bilinen en yoğun bulaşma bölgelerinden biridir. Ayrıca yağışlı mevsimde neredeyse herkes sıtmaya yakalanır. Bu bölgedeki iklim değişikliğinin sıcaklıkları artırması ve yağışları azaltması muhtemeldir, bu da yerel tarımı etkilerken şistozomiyazis ve sıtmanın bulaşmasını potansiyel olarak azaltır. Ancak iklim, burada hastalıkları etkileyen ana sorun değildir. 1986'da Senegal Nehri'nin sulama amacıyla baraj yapılması, ara konakçı salyangozlar ve sivrisinek vektörleri için habitatta olağanüstü artışlara yol açmıştır. Bu değişiklikler, yeni şeker kamışı tarlalarında çalışmaya gelen göçmen nüfus arasında bir hastalık patlamasına neden olmuştur.

Bulaşıcı hastalıkların iklim değişikliğine tepkilerine ilişkin tahminler, ekosistemlerin iklim değişikliklerine nasıl tepki vereceğini tahmin etmek zordur (Burke ve diğ., 2001). Ekolojik toplulukları oluşturan türlerin coğrafi dağılımı ve bolluğu kısmen sıcaklık ve yağış modellerine bağlıdır. Metabolik hızlar ve sıcaklık arasındaki bağlantı, ortalama sıcaklıkların da büyüme üzerinde bir etkiye sahip olacağı anlamına gelir (McCarthy ve diğ., 2001). Yağış modelleri de bitki/habitat aralığını ve vektör üreme alanlarını belirleyerek türlerin bolluğunu ve dağılımını etkileyecektir (Carpenter ve diğ., 1992). Su topluluğundaki herhangi bir değişiklik, insan bulaşıcı hastalıklarına karışan organizmaları etkileyecektir: su habitatlarında sıtma ve dang humması gibi hastalıkları bulaştıran sivrisinekler gelişir. Yağış miktarlarındaki değişiklikler, larva sivrisinekleri için uygun yaşam alanlarının dağılımını değiştirir.

Arazi kullanım biçimi tarımdan uzaklaştıkça ve insan kaynaklı ormanlar daha yaygın hale geldikçe, kene popülasyonlarının dağılımları değişmiştir (McCarthy ve diğ., 2001). İnsanlar ve keneler arasındaki temasın artmasıyla birlikte insan

enfeksiyon oranları zaman içinde artmıştır. İnsanlara yönelik riskteki mekansal varyasyon, kenenin memeli konakçılarının ekolojisinden etkilenir. Beyaz kuyruklu geyikler, yetişkin keneler için birincil konaktır ve popülasyon büyüklükleri, belirli bir bölgedeki kene bolluğunun önemli bir belirleyicisidir (Van Buskirk ve Ostfeld, 1995). Bununla birlikte, popülasyon büyüklüğü, bir insanın ısırılma olasılığını belirleyen önemli bir faktör olsa da, tüm keneler Lyme hastalığı bakterisi ile enfekte olmayacaktır. Bir bölgedeki enfekte kenelerin oranı, *B. burgdorferi* bakterileri için oldukça yetkin küçük memeli rezervuarlarının, özellikle de beyaz ayaklı farelerin nispi bolluğuyla bağlantılı görünmektedir (Schmidt veOstfeld, 2001). Belirli bir alanda bir insanın Lyme hastalığına yakalanma olasılığı, enfekte kenelerin yoğunluğunun bir fonksiyonudur ve bu da geyik ve fare popülasyonunun büyüklüğüne bağlıdır. Ekolojik ilişkiler, bu memeli konakçıların bolluğunu etkileyecektir. Buna iyi bir örnek, meşe ağaçlarının oynadığı kilit roldür (Ostfeld ve diğ., 1996).

Bu ağaçlar ile insan hastalıkları arasındaki bağlantılar, meşe ağaçlarının dikilmesiyle periyodik olarak meşe palamudu üretimi ile başlar. Meşe palamudu, vahşi yaşam için yüksek kaliteli bir besindir ve geyikler, sonbahar ve kış aylarında çevrelerinde yoğunlaşma eğilimindedir. Bu geyik konsantrasyonları, daha fazla sayıda larva kenesine neden olur. Aynı zamanda beyaz ayaklı fareler de masting meşe bulunan alanlarda popülasyonlarında artış göstermektedir.

Harrison ve diğ., (2020)'nın geliştirdikleri iklim-çeşitlilik ilişki modeline göre, kuraklığa en az dayanıklı türlerin iklim kurudukça ilk kaybolan türler olduğunu tespit etmişlerdir. Bu modele göre kuraklık, mesic'e daha fazla uyum sağlamış türleri ortadan kaldıran bir filtre görevi görmektedir. Yaklaşık 37 milyon yıl önce, Eosen'in sonundan bu yana, Kaliforniya sekoyaları eski sıcak ılıman soyları, daha mesik yaşam alanlarına çekildiler. Bu alanlara da meşe ve madrones gibi kuraklığa daha fazla adapte olmuş soylar ayılmıştır. Kaliforniya'nın iklimi uzun vadede kurumaya devam ederse, belki de azalan mesic soyları bu zamanı tekerrür edecektir. Bu bağlamda bitki yayılışını etkileyen her şart besin, barınma ve avlanma vb. ihtiyaçların sağlanması açısından türleri göçe zorlamaktadır. Dünyanın kurak bölgelerinde artan kuraklık eğilimleri devam ederse, yerel halkın artan kuraklıkla başa çıkmaya çalışırken hem teknolojiden hem de kültürel geleneklerinden yararlanması zorlaşacaktır. Bu insanların, kuraklığa uyumun kültürel olarak daha az yerleşik olduğu daha mesik bölgelerde yaşayan halklara öğreteceği için önemli dersleri olabilir. Daha da önemlisi, iklim değişikliğinin ortaya çıkan sonuçları, dünyanın yüksek gelirli bölgelerinin enerji kullanımı ve kaynak tüketimi oranlarını azaltma aciliyetidir. Şu anda gözlemlenen kuraklığın ve biyoçeşitlilik kaybının esas nedeni bu topluluklardır.

İklim değişikliği ile bulaşıcı hastalık kalıpları arasında nedensel bir ilişki kurmak için, araştırmaların farklı popülasyonlar ve coğrafi bölgeler arasında tutarlı eğilimleri kanıtlaması gerekir. Bu en iyi şekilde, sosyal ve çevresel karışıklıkları yeterince kontrol eden titiz çalışmalar uygulanarak başarılacaktır. Bilgi kapsamını genişletmek için (McCarthy ve diğ., 2001) epidemiyologlar, klimatologlar ve ekolojistler gibi uzmanlar arasındaki disiplinler arası işbirliği de önemlidir.

KAYNAKLAR

1. Bodker, R., J. Akida, D. Shayo, W. Kisinza, H. A. Msangeni, E. M. Pedersen, and S. W. Lindsay. 2003. Relationship between altitude and intensity of malaria transmission in the Usambara Mountains, Tanzania. Journal of Medical Entomology 40:706–717.
2. Bradshaw, W. E., and C. M. Holzapfel. 2001. Genetic shift in
3. Burke, D., Carmichael, A., Focks, D., Gimes, D., Harte, J., Lele, S., & Wilson, M. (2001). Under the Weather: Climate, Ecosystems, and Infectious Disease. Committee on Climate, Ecosystems, Infectious Diseases, and Human Health, Board on Atmospheric Sciences and Climate, National Research Council, Division on Earth and Life Studies, National Research Council. photoperiodic response correlated with global warming. Proceedings of the National Academy of Sciences (USA) 98: 14509–14511.
4. Carpenter, S. R., Fisher, S. G., Grimm, N. B., & Kitchell, J. F. (1992). Global change and freshwater ecosystems. *Annual review of ecology and systematics*, 119-139.
5. Cryptosporidium oocyst survival in the environment. Parasitology 134:309–323. Cryptosporidium parvum oocysts stored in water at environmental temperatures. Journal of Parasitology 84:1165–1169.
6. Daszak, P. et al. Emerging infectious diseases of wildlife—threats to biodiversity and human health. *Science* 287(5452): 443–449 (2000).
7. Fayer, R., J. M. Trout, and M. C. Jenkins. 1998. Infectivity of
8. Feder, M. E., and G. E. Hofmann. 1999. Heat-shock proteins, molecular chaperones, and the stress response: evolutionary and ecological physiology. Annual Review of Physiology 61: 243–282.
9. Gubler, D. J., Reiter, P., Ebi, K. L., Yap, W., Nasci, R., & Patz, J. A., 2001. Climate variability and change in the United States: potential impacts on vector-and rodent-borne diseases. *Environmental health perspectives*, *109*(suppl 2), 223-233.
10. Harrison, S., Spasojevic, M. J., & Li, D., 2020. Climate and plant community diversity in space and time. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *117*(9), 4464-4470.
11. Hay, S. I., R. W. Snow, and D. J. Rogers., 1998. Predicting malaria seasons in Kenya using multitemporal meteorological satellite sensor data. Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene 92:12–20.
12. King, B. J., and P. T. Monis. 2007. Critical processes affecting

13. Lindsay, S. W., and W. J. M. Martens. 1998. Malaria in the African highlands: past, present and future. Bulletin of the World Health Organization 76:33–45.
14. Lipp, E. K., A. Huq, and R. R. Colwell. 2002. Effects of global climate on infectious disease: the cholera model. Clinical Microbiology Reviews 15:757–770.
15. Murphy, F.A. & Nathanson, N., 1994. The emergence of new virus diseases: an overview. *Seminars in Virology* 5: 87–102.
16. Ostfeld, R. S., Jones, C. G., & Wolff, J. O. (1996). Of mice and mast. *BioScience*, *46*(5), 323-330.
17. Patz, J. A., Graczyk, T. K., Geller, N., & Vittor, A. Y., 2000. Effects of environmental change on emerging parasitic diseases. *International journal for parasitology*, *30*(12-13), 1395-1405.
18. Reisen, W. K., Y. Fang, and V. M. Martinez. 2006. Effects of temperature on the transmission of West Nile virus by Culextarsalis (Diptera: Culicidae). Journal of Medical Entomology 43:309–317.
19. Robinet, C., & Roques, A. (2010). Direct impacts of recent climate warming on insect populations. *Integrative zoology*, *5*(2), 132-142.
20. Rodó, X., Pascual, M., Fuchs, G., & Faruque, A. S. G., 2002. ENSO and cholera: a nonstationary link related to climate change?. *Proceedings of the national Academy of Sciences*, *99*(20), 12901-12906.
21. Sachs, J., and P. Malaney. 2002. The economic and social burden of malaria. Nature 415:680–685.
22. Schmidt, K.A. & Ostfeld, R.S. 2001. Biodiversity and the dilution effect in disease ecology. *Ecology* 82: 609–619.
23. Van Buskirk, J. & Ostfeld, R.S. 1995. Controlling Lyme disease by modifying the density and species composition of tick hosts. *Ecological Applications* 5:1133–1140.
24. van Riper, C., S. G. van Riper, M. L. Goff, and M. Laird. 2003. The epizootiology and ecological significance of malaria in Hawaiian land birds. Ecological Monographs 56:327–344.
25. Wilson, M.L., 2001.Ecology and infectious disease. In: *Ecosystem change and public health: a global perspective*, Aron J.L. & Patz, J.A. eds. Baltimore, USA, John Hopkins University Press, pp. 283–324.

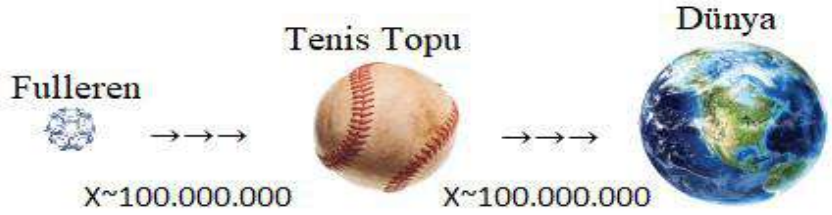
NANOTEKNOLOJİ VE NANOPARTİKÜLLER

Prof. Dr. Ayşe Dilek ÖZŞAHİN

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü

Nanoteknoloji

Kelime kökeni olarak Yunancaya uzanan ‘nano’ ön eki dilimizde ‘cüce’ manasına gelmektedir. Teorikte ise ‘nano’, milyarda bir ya da 10^{-9} olarak ifade edilir. Bir nanometre (nm) metrenin milyarda biri olarak düşünüldüğünde algılayabileceğimiz sınırlardan oldukça küçük boyutlara sahip maddeler için kullanılan bir ölçü birimidir [1]. Orantılı olarak, dünya ile bir tenis topu arasındaki ebat farkı, bir tenis topu ile yaklaşık 2 nanometre çapındaki fulleren nanomolekül arasındaki ebat farkı (Şekil 1.1) ile aynıdır.



Şekil 1.1. Nanometrik ölçüdeki fullerenin tenis topu ve yer küre ile boyut kıyaslaması [2]

‘Nanoteknoloji’ terimi, ABD Ulusal Nanoteknloji İnisiyatifi (UNI) raporunda “Maddenin, 1-100 nm boyutlarında anlaşılması ve kontrolü ile belirgin özelliklere bağlı yeni uygulamaların gerçekleştirilebilmesi” şeklinde; İngiliz Kraliyet Cemiyeti ve Kraliyet Mühendislik Akademisi (2004) tarafından sunulan ortak bir bildiride ise “Nanometre ölçeğinde büyüklük ve şekillerinin kontrol edilmesi ile yapı, donanım ve sistem tanımlamaları, tasarımları, üretim ve uygulamaları” olarak geçmektedir [3]. Amerikan Foresight Enstitüsü’nün nanoteknoloji tanımı ise şöyledir: “Kullanışlı ve özgün özelliklerde cihaz ve malzemeler imal etmek için maddenin yapısının kontrol edilmesine yönelik sürekli büyümekte olan bir grup teknolojiye verilen isimdir.” Görüldüğü üzere nanoteknolojinin herkesçe kabul gören bir tanımı yapılmamış olup genel bir ifade ile, boyutları 1 ile 100 nanometre arasında değişen her türlü canlı ve cansız cismin tasarımı, işlenmesi ve karakterizasyonu ile ilgilenen bir bilimdir [4].

Ortaya çıkan bir endüstri olarak nanoteknoloji, nanopartiküllerin (NP) benzersiz optik özellikleri, katalitik kapasitesi ve antimikrobiyal aktivitesi nedeniyle çok dikkat çekmektedir [5]. Bu özellikler onları endüstriyel, tıbbi ve askeri alanlarda geniş bir uygulama alanı için cazip kılmaktadır. NP teknolojisinin talep ve uygulamasındaki artış çeşitli metal endüstrilerinde, biyomedikal bilim ve sağlık teknolojisinde kullanımını arttırmıştır.

Nanoteknoloji alanındaki hızlı gelişmeler ile NP, nanokristal, nanotüp gibi nano boyutlu malzemelerin günlük hayatımıza daha çok girmesine yol açmaktadır. Gündelik hayatta kullanılan 1000'den fazla nanoteknoloji ürünü bulunmakta olup ticari ürünlerin bileşimine entegre edilmişlerdir. Leke, su ve toz tutmayan tekstil ürünleri, güneş kremleri, traş losyonları, ilaç ve tıbbi uygulamalar, düşük enerji ihtiyacı olan cihazlar bunlardan sadece birkaçıdır. Bu nano ürünlerin dünya çapında kullanılmasıyla hava, toprak ve su gibi mevcut kaynaklardan çevreye artan miktarlarda NP'lerin serbest bırakılması kaçınılmazdır. Bu nedenle, üretim, kullanım ya da atılımları sırasında çevreye bırakıldıklarında tüm canlılarla etkileşime girebilirler. NP'lerin ekosistemdeki geleceği, biyotik ve abiyotik bileşenlerle olan etkileşimleri ve zarara neden olma potansiyelleri hala tam olarak anlaşılamamıştır ve bu belirsizlikler, insan ve çevre sağlığına yönelik riskler konusunda endişeler yaratmaktadır [6]. Hatta bazı NP'lerin Avrupa ülkelerinde ve ABD Çevre Koruma Ajansı'nda (EPA) Toksik Maddeler Kontrol Yasası kapsamında kimyasal maddeler olarak kabul edilmesi gerektiği tartışılmaktadır.

Gelecekte, nanoteknolojinin gelişmiş bir biçimi olan moleküler üretimin bir sonucu olarak yıkıcı değişiklikler meydana gelebilir. Nanoyapıların kullanımı yeni olmasına rağmen, insan yaşamına tüm yönleriyle bağlantılı olan nanomalzemelerin, potansiyel toksisitesi ile ilgili sorunları da gündeme getirmiştir. Nanomalzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin ve performanslarının araştırılması, biyolojik ekosistemler ve insan vücudu üzerindeki potansiyel tehlikelerini ve toksik etkilerini değerlendirmek için gereklidir. Nanomalzemelerin toksisitesi ve insan vücudu ve çevredeki biyosistemler üzerindeki etkileri, NP'lerin doğasına, partikül boyutuna, şekline, ikamelerine ve kaplamalarına bağlı olarak değişebilir [7].

Nanoteknolojinin, daha üst düzeyde üretim için bilimsel ve yenilikçi bir gelişme sektörü olması, nanomalzemeler ve bunların özellikle insan ve hayvan sağlığı ile mahsul verimi üzerindeki etkileri hakkında daha fazla bilimsel araştırma sonucuna ihtiyaç vardır [8].

Nanoteknolojinin Tarihi Gelişimi

Nanoteknolojinin tarihi gelişimi incelendiğinde ne zaman doğduğu hakkında net bir fikir olmasa da "Nano Çağı"ndan çok eskilerde dahi, nano ölçekte nesnelerin insanlar tarafından kullanıldıkları bilinmektedir. Milat öncesi dönemde yaşamış insanlar kumaş dokumak için pamuk, keten, yün ve ipeği yüzyıllarca kullanmışlardır. Dokunan bu kumaşları diğer kumaşlardan ayıran en önemli özellik, 1-20 nm aralığındaki boyutta gelişmiş gözenek ağları, başka bir deyişle nano gözenekli yapılarıdır. Bu yapılar sayesinde doğal kumaşlar teri iyi emerek erkenden kurumaktadırlar. Nano ölçekte mayalanma işlemlerinin

gerçekleştiği ekmek, peynir, bira, şarap gibi gıdaların üretimi de eski devirlere kadar dayanmaktadır.

Bilim insanları Antik Mısır'da saçların kına benzeri doğal bitkisel ürünler kullanarak siyaha boyandığını uzun bir süre boyunca düşünmüşlerdir. Fakat mezar sitelerinden alınıp incelenen saç numuneleri bu boyaların kınadan değil de kurşun oksit, kireç ve az miktarda suyun karışımından oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bu karışım boyama sırasında saç keratininde bulunan kükürt ile reaksiyona girerek birkaç nm'lik galena (galenit/kurşun sülfit) adı verilen partiküllere dönüşmektedir. Bu partiküller boyanın kendisi olup uzun ömürlü ve düzgün bir boyama sağlar.

Nanoteknolojik uygulamalar çok eski zamanlardan beri insanların hayatında olmasına rağmen, "nano" adı ve "nano üretim" kavramı ancak son zamanlarda kamuoyunun bilincine ulaşmıştır. Parçacık boyutları küçüldükçe bazı bileşiklerin daha belirgin özellikler kazandığı gözlemlense de bunun açıklaması yıllarca bir sır olarak kalmıştır. Sonuç olarak nano üretim uygulamaları bilinçli olarak yapılmasa da binlerce yıldır kuşaktan kuşağa aktarılarak günümüze kadar gelmiştir [9].

Parçacıkların boyutunu ifade etmek için nanometre terimi ilk kez 1925 yılı Nobel Kimya Ödüllü Richard Zsigmondy tarafından kullanılmıştır. Modern nanoteknolojinin kurucusu Nobel Fizik Ödülü sahibi Richard Feynman olup 1959 yılında yaptığı "Aşağılarda Gidilecek Yeterince Yer Var." isimli konuşmasında, atomların ve moleküllerin nano ölçekli ürünler oluşturmak için kullanılabileceğini ve malzemelerin atomik düzeyde işlenip yapılandırılabileceğini önermiştir. Geleneksel düşünce stilinden sıyrılarak doğruluğu kanıtlanan görüşleri nedeniyle Feynman, modern nanoteknolojinin babası olarak kabul edilmektedir. Feynman'ın bu konuşmasından 15 yıl sonra, Norio Taniguchi, bilim dünyasında "nanoteknoloji" kavramını kullanan ilk kişi olmuştur. Nanoteknolojiyi, maddelerin nanometrik seviyelerde işlenmesi ve nanoboyutta mekanizmaların oluşturulması olarak tanımlamıştır [9].

1980'lerden sonra nanoteknolojinin altın çağı diye tabir edilebilecek dönem başlamıştır. IBM Zurich Araştırma Laboratuvarı'nda görevli Gred Binnig ve Heinrich Rohrer 1981 yılında taramalı tünelleme mikroskobunu (STM) keşfetmiştir. STM'nin atom ve atomlar arasındaki bağları daha önce benzeri görülmemiş şekilde görüntüleme olanağı kazandırması, nanoteknoloji için çok önemli bir atılım olmuş; 1986 yılında bu bilim insanlarını fizik alanında Nobel Ödülü sahibi yapmıştır [10].

1985 yılında Kroto, Smalley ve Curl tarafından 1 nm çapında karbon atomlarından oluşan fulleren keşfedilmiştir. 1986 yılında Eric Drexler, Feynman'ın kuramlarını ve Taniguchi'nin "nanoteknoloji" tanımını kendi

kitabında yayınlayarak kendini veya diğer karmaşık malzemeleri kopyalayabilen nano ölçekli bir makinenin yapılabileceğini öne sürmüştür. Drexler'in nanoteknolojiye bakış açısını tanımlamak için genellikle "moleküler nanoteknoloji" terimi kullanılmaktadır.

Özetle, 1985-1995 yılları arasında nanoteknolojinin gelecekte nasıl konumlandırılacağı üzerinde büyük etkisi olacak birden fazla gelişme yaşanmıştır. 1991 yılında özellikle karbon nanotüplerin keşfinden bu yana birçok ülkede nanoteknoloji alanındaki araştırma ve geliştirmeler hızlanmış, nanoteknoloji alanındaki yayınların sayısı ve projelere finansal destek önemli ölçüde artmış ve nanoteknolojik uygulamalar günlük hayatta daha sık görülür bir hale gelmiştir [9].

Dünya'da Nanoteknoloji

Dünya'da nanoteknoloji tüm hızıyla ilerlemeye devam etmektedir. Nanoteknolojik ürünler endüstri devleri tarafından farklı fuarlarda sergilenmekte, bilimsel ve teknolojik konferanslar düzenlenmektedir. AB çerçeve programlarında öncelikli çalışma alanları arasına giren nanoteknoloji alanında yürütülecek çalışmaları desteklemek üzere 1.3 milyar euro ödenek ayrılmıştır. Ayrıca AB ülkelerinin birçoğu ulusal programlar ile bu alandaki araştırma-geliştirme çalışmalarını desteklemektedir. ABD'de ise 1999 senesinde Başkan Clinton tarafından onaylanan ulusal nanoteknoloji girişimi ile öncelikler ortaya çıkarılarak araştırma-geliştirme faaliyetleri için sağlanan bütçeler 2000'de 270 milyon dolar, 2001'de 420 milyon dolar, 2002'de 520 milyon dolar ve 2003 yılında ise 700 milyon doları aşarak her geçen yıl arttırılarak devam etmiştir. ABD, 2005-2009 arasında ise 3.7 milyarlık fon ayırarak nanoteknoloji alanına büyük önem verdiğini göstermiştir. Nanoteknoloji yatırımlarını her yıl %15-20 oranında arttıran Japonya, ABD'den sonra bu alanda en çok AR-GE çalışması yapan ülkelerden biridir [11].

Türkiye'de Nanoteknoloji

Türkiye geçen asrın ikinci yarısında başlayan mikroelektronik devrimini kaçırdığı için en önemli ihtiyaçlarında dahi dışa bağımlı olmak zorunda kalmıştır. Diğer ülkelerde henüz yeni olan nanoteknoloji alanında geri kalmak istemeyen ülkemizde son yıllarda nanoteknolojik çalışmalar için ar-ge faaliyetleri anlamında önemli gelişmeler yaşanmaya başlamıştır. Türkiye'deki çalışmaların başlangıcı üniversite bünyelerinde akademik olarak devam etmekte olup henüz istenen düzeyde değildir [11].

Nanoteknoloji araştırmalarını geliştirmek ve hızlandırmak amacıyla Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin (UNAM) kurulması, ülkemizde

gerçekleştirilen en kritik girişimlerden biridir. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), son teknoloji ile donatılmış bu merkeze 28 milyon TL yatırım yapmıştır. Ayrıca TÜBİTAK'ın 2023 Vizyon Programı'nın öncelikli konularından biri olarak kabul edilen nanoteknoloji, TÜBİTAK-MAM gibi araştırma kuruluşlarında ve çok sayıda kurumda desteklenmeye devam etmektedir [11].

Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Sağlık ve Tıp

Diyabet, kanser, parkinson, alzheimer, inflamasyon veya bulaşıcı hastalıklar (HIV vb) gibi çeşitli hastalıklar bugün insanlık için büyük bir endişe kaynağı olmaya devam etmektedir. Nanotıp, sağlık ve tıp alanlarında çalışan bir nanoteknoloji dalıdır. Nanotıpta nanomalzemeler ve nanoelektronik biyosensörler kullanılmaktadır. Erken/gelişmiş teşhis, hastalık takibi ve uygun tedavi nanotıp ile elde edilebilir. Bazı nano ölçekli parçacıklar sayesinde testler daha hassas, esnek ve hızlı bir şekilde yapılabilmektedir. Hasarlı doku, nanoteknoloji kullanılarak yenilenebilir veya onarılabilir. Yapay olarak uyarılmış hücreler, doku mühendisliğinde, organ naklinde ve yapay implant teknolojisinde devrim yaratabilir. Nanoteknolojiler, maddeyi atomik ve moleküler düzeyde etkilemeye odaklanan yeni araştırma alanlarıdır. Kuşkusuz modern tıp nanotıp alanınaki gelişmelerden de faydalanacak, nanoteknolojik araştırmaların en önemli ana dallarından biri haline gelecektir. Şu anda nanotıp; hastalıkların önlenmesi, teşhis ve tedavisi için yeni yöntemler geliştirmeye odaklanmaktadır. Nanomalzemeler kanser hücrelerini yok etmede çok yüksek verimlilik göstermekte ve hâlihazırda klinik deneylerden geçmektedir. Nanomalzemeler, kanser hücrelerinin özel olarak hedeflenmesini ve dokuların ayrıntılı görüntülenmesini sağlayarak, daha iyi tedavi planlamayı çok daha kolay hale getirmeleri nedeniyle geleneksel kanser tedavisine bir alternatif haline gelebilir. Nanoyapılar aterosklerotik lezyonların hem önlenmesinde hem de stabilitesinin arttırılmasında kullanılabildiğinden, nanobilim ateroskleroza karşı mücadelede ihtiyaç duyulan bir atılımın kaynağı olabilir. İlgi alanlarından biri, yalnızca verimli olmakla kalmayıp aynı zamanda insan vücudu tarafından iyi tolere edilen nanomalzemeler yaratmaktır. Tüm bunların yanında aşı antijenlerini vermek için kullanılan immünomodülatör özelliklere sahip neoadjuvanlar; kanser hücrelerini cerrahi bir işlem gerekmeksizin yüksek voltajlı elektrikle yok etmek için nano-bıçaklar; hasarlı dokuları onarmanın halihazırda popüler bir yolu olan ve gelecekte sinirleri yenilemek için kullanılabilecek karbon nanotüpler nanoteknolojinin tıptaki diğer potansiyel uygulamaları sayılabilir [12].

Malzeme ve İmalat

Malzeme ve tasarımdaki gelişmeler, üreticilerin nano ölçeklerde çalışmasına da olanak vermiştir. Bu boyutlarda, normalde mümkün olmayan cihazlar ve nesneler oluşturmak mümkündür. Örneğin, en iyi bilinen nanomalzemelerden biri karbon nanotüplerdir. Bu nanotüpler inanılmaz derecede güçlü ve hafif olup kimyasal olarak oldukça kararlıdır ve elmastan daha iyi ısı iletkenidir. Bir üreticinin yüksek aşınma direncine ve hafif bir ağırlıkta kırılma mukavemetine ihtiyaç duyduğu durumlarda hâlihazırda kullanılmaktadırlar. Örneğin, bisiklet çerçeveleri, kurşungeçirmez yelekler, endüstriyel robot kolları, yelkenli tekneler ve uzay gemisi bileşenleri vb alanlarda karbon nanotüpler kullanılırlar. Karbon nanofiberler bazen güvenlik giysilerinin, özellikle de sıvı ve leke direncinin yanı sıra antimikrobiyal özellikler gibi oldukça faydalı nitelikler sağlayabildikleri biyotekstillerin imalatında kullanılır. Karbon NP'leri çelik gibi ağır, nano olmayan malzemelerle birlikte de kullanılabilir. Çelik boyunca dağıtıldığında, bu NP'ler gücünü artırabilir. Nihayetinde ihtiyaç duyulan malzeme miktarını azaltabilirler ve tamamen nanomalzemelere bağlı kalmadan daha hafif nesneler yaratabilirler. Kaynakların optimum kullanımı ve enerji tasarrufu için, imalat mühendisliği başta olmak üzere malzeme ve imalat sektöründe nano düzeyli üretimden yararlanılmaktadır. Bu üretimde nano-parçacıklar, nanotüpler, nanoteller, 3D nano yapılar, yüzey ve yüzeyaltı desenleri dahil olmak üzere malzemeler ve bileşenleri üretilmektedir [13].

Nanoelektronik ve Bilgisayar Teknolojileri

Nanotelektronik, günümüzde üretilenlere göre ağırlık ve boyut olarak daha az yer kaplayan, daha verimli ve hızlı, güç tüketimi az cihazların üretilmesi amacını gütmektedir. Ekranların görüntüleme olanaklarının iyileştirilmesi, entegre devre elemanlarının boyutlarının küçültülmesi, az alanda daha fazla veri depolayabilmesi ve daha yüksek hızda veri iletilmesini sağlayan bilgisayarlar üretilmesi sağlanmaktadır. Bu gelişmelerin bilişim alanında çığır açtığı ve yepyeni buluşların önünü açacağı düşünülmektedir [9].

Havacılık ve Uzay Araştırmaları

Nanoteknoloji sayesinde uzay araştırmaları daha pratik ve ekonomik hale gelmiştir. Nanomalzeme bilimindeki ilerlemeler ile daha hafif güneş panelleri üretilmektedir. Daha az roket yakıtı kullanılarak yörünge ve uzay seyahatlerinin maliyeti düşürülebilmektedir. Bununla beraber nanokaplamalar, nanorobotlar ve nanosensörler ile birleştirilen yeni malzemeler uzay giysilerinin, uzay gemilerinin, gezegen ve uyduları keşfetmek için kullanılan ekipmanların performansını iyileştirebilir ve nanoteknolojiyi 'son sınırın' önemli bir parçası

haline getirebilir. Astronot kıyafetlerinde kullanılabilecek biyo-nano robotlar uzay giysisine verilen hasarlara tepki verebilir. Biyo-nano robotların bir iç katmanı, astronotun başı dertteyse, örneğin tıbbi bir acil durumda ilaç sağlayarak yanıt verebilir. Diğer gezegen ve uydularda su veya diğer kimyasalların izlerini aramak için bir nanosensör ağı yerleştirilebilir. Direnci çeliğe göre çok yüksek olan nano tüpler ile atmosfere kadar yükselebilen yapılar inşa edilerek uzay araştırmalarında önemli bir maliyete sahip olan fırlatma rampası yerine kullanılabilir [9].

Enerji ve Çevre

Nanoteknoloji, insanlığın en önemli sorunu olan artan enerji ihtiyacını çözmeye yardımcı olmak için alternatif enerji seçeneklerinde önemli ilerleme kaydetmektedir. Birçok bilim insanı, temiz, ekonomik ve yenilenebilir enerji kaynakları geliştirmenin yanı sıra enerji kullanımını ve çevresel zararı azaltmaya yönelik önlemler üzerinde çalışmaktadır. Nanoteknoloji, ham petrolden daha verimli yakıt üretimini ve enerji santralleri ile araçlarda yakıt tüketiminin azaltılmasını sağlar. Ayrıca, petrol boru hatlarındaki çok küçük kırıkları tespit etmek için NP'ler kullanılarak fosil yakıtların çıkarılmasına yardımcı olmaktadır. Araştırmacılar, enerji santrali egzozundan karbondioksiti ayırmak için karbon nanotüp "yıkayıcıları" ve membranların uygunluğunu tespit etmeye çalışmakta, elektrik şebekelerinde kullanılan yüksek gerilimli tellerden çok daha düşük dirence sahip olacak, böylece iletim gücü kaybını azaltacak karbon nanotüpler içeren teller geliştirmektedirler. Nano yapılı güneş pillerinin üretimi daha ucuz ve kurulumu daha kolay olabilmektedir. Nanoteknoloji, yüksek güç yoğunluğuna sahip, hafif, verimli, daha hızlı şarj edilebilen ve elektrik yükünü daha uzun süre tutan birçok yeni batarya türü tasarlamak için halihazırda kullanılmaktadır. Daha verimli ve tasarruflu enerji sağlayan cihazların sayısı ve kullanılabilecekleri uygulama türleri artmaktadır. Nanoteknoloji, daha verimli ışıklandırma sistemlerine olanak tanımaktadır. Ulaştırma sektöründeki nanoteknolojik gelişmeler, daha hafif ve daha güçlü araç şasi malzemelerinin kullanımını, daha düşük enerji harcanmasını ve ışığa duyarlı akıllı cam kaplamalarını içermektedir. Nanoteknoloji, enerji verimliliğini artırmanın yanı sıra çevresel kirleticileri çeşitli şekillerde tanımlamaya ve temizlemeye yardımcı olabilir. Örneğin, sudaki yabancı maddelerin hızlı ve düşük maliyetli tespiti sonrasında arıtılması yoluyla güvenli içme suyu talebinin karşılanması; ağırlığının 20 katı yağ emebilen nanokumaş kâğıt havlu; petrol sızıntılarını önlemek için manyetik su itici NP'ler; hava ve toprakta her zamankinden daha fazla hassasiyetle biyolojik veya kimyasal ajanları tespit ederek algılayabilen nanosensörler, nanoteknolojinin çevresel uygulamaları arasında sayılmaktadır [9].

Gıda ve Tarım

Gıda endüstrisinde besin maddelerinin üretiminin, ambalajlanmasının, raf ömrünün ve biyoyararlanımının büyük ölçüde artırılması için nanomalzemelerden yararlanılmıştır. Nanoteknoloji, gıdanın yetiştirilmesinden paketlenmesine kadar gıda biliminin çeşitli yönleri üzerinde bir etkiye sahiptir. Şirketler, yalnızca gıdanın tadında değil, gıda güvenliğinde ve gıdaların sağladığı sağlık yararlarında da fark yaratacak nanomalzemeler geliştirmektedir. Gıda ambalajlarının karbondioksit ve oksijen gibi gazlara karşı geçirimsiz olmasını sağlamak için kil nanokompozitler kullanılması; plastik ambalajların ultraviyole ışınlarını bloke etmek, anti bakteriyel koruma sağlamak, sağlamlığını ve kararlılığını artırmak için ZnO NP kullanılması; bozulmuş yiyecekleri ayırt edebilmek için karbon nanotüplerden sensörler yapılması gıda alanındaki nanoteknolojik çalışmalara örnek olarak verilebilir.

Gelişmiş ülkelerin en önemli geçim kaynaklarından biri olan tarım alanında ise çeşitli ürünlerin biyolojik yapılarının daha iyi anlaşılması, beslenme kalitesi ve ürün verimliliği potansiyellerinin arttırılabilmesi için geliştirilen nanosistemler ile pestisit ve herbisit salımının izlenmesi sağlanmaktadır. Ayrıca yer altı sularının temizlenmesi için alüminyum oksitten imal edilmiş nanofiber filtreler sudaki bakteri, virüs ve protozoa kistlerini temizlemek için kullanılmaktadır. Yine lantan NP'leri yüzme havuzlarında alglerin büyümesine engel olup fosfatı da uzaklaştırma özelliğine sahiptir. Başka bir araştırmada demiroksit NP'lerinin yer altı suyundaki arseniği uzaklaştırmada etkili olduğu ortaya çıkarılmıştır [14].

Savunma Sektörü

Savunma sanayisi de nanoteknolojik gelişmeler ile birlikte pek çok devlet tarafından özellikle askeri alanda uygulama alanı bulan önemli bir sektördür. Daha hafif, sağlam ve uzun ömürlü nanokumaşlar ile üretilen üniformalar güneş enerjisi ile iç sıcaklığı ayarlayarak hipotermiyi önleyecek, lazer silahları ile üzerine nişan alındığında uyaracak, zehirli ve radyoaktif gazları tespit ederek askeri personellerin bundan zarar görmesini engelleyebilecektir. Ayrıca mikro ve nano aygıtların bir arada kullanılmasıyla nükleer savunma sistemleri kontrol altına alınabilir, uzun menzilli uçaklar ve manevra yeteneği daha iyi olan füzeler geliştirilebilir. Güvenli bilgi ve iletişim ağları ile istihbarat ve haberleşme alanları iyileştirilebilir [15].

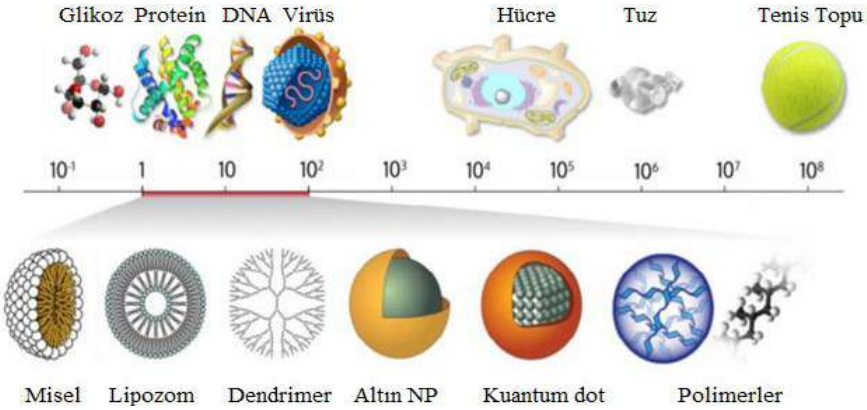
Yapı Sektörü

İnşaat sektörü, dünya genelinde ülke ekonomilerinde önemli bir yer tutmaktadır. Nanoteknolojinin yapı alanındaki ilerlemesi diğer sektörlere göre

daha yavaş olmasına rağmen, büyük bir potansiyele sahiptir. Beton, cam, yapısal çelik, ahşap ve kaplamalar gibi geleneksel yapı malzemeleri, endüstriyi geliştirmek ve hatta sürdürülebilir yapıya yardımcı olmak için tasarlanabilir. Sayısız nanomalzeme arasında titanyum dioksit (TiO_2) ve karbon nanotüpler (CNT'ler) inşaat sektöründe en umut verici malzemelerdir. İnşaatta kullanılabilecek diğer nanomalzemeler silika, alüminyum, magnezyum, kalsiyum ve kil NP'ler olarak sıralanabilir. Nanomalzemelerin yüksek yüzey alanı ve hassasiyeti, fonksiyonel yoğunluğu, özel yüzey etkileri, yüksek gerilim direnci ve katalitik etkileri yapı malzemelerinin geliştirilmesine önemli fayda sağlamaktadır. Nanopartikülat dolgular mekanik özellikleri geliştirir ve yalıtım malzemesi olarak kullanılabilir. Malzemelerin gelişmiş özellikleri, inşaat malzemelerinin seçimini, montaj yöntemlerini ve yerinde işleme tekniklerini doğrudan etkiler. Örneğin inşaatta daha hafif malzemeler montaj kolaylığı sağlar; betonun geliştirilmiş yerleştirme süresi inşaat programını azaltabilir; kullanımı ve montajı daha güvenli, daha kolay ve daha hızlı olan malzemelerin kullanılması, sektördeki işgücü gereksinimini azaltır [16].

Nanopartiküller

Parçacık boyutu olarak 100 nm'den küçük olan malzemeler NP, nanomalzeme veya nanomateryaller olarak kategorize edilmiştir. Materyaller, kaynaklarına bağlı olmaksızın partiküller olarak adlandırılmakta olup büyüklüğü 1 nanometre ile birkaç mikron arasındadır. 1 mikrondan küçük herhangi bir boyutta olanlar NP'ler, tüm boyutları bir mikrondan daha büyük boyutta olanlar ise mikropartiküller olarak sınıflandırılabilir. Genel olarak; DNA, protein ve virüsler NP boyutunda iken; hücre, doku, organel ve daha büyük fizyolojik yapılar ise mikropartikül boyutundadır. Bir nanometrelik alan içerisine yan yana 2-3 atom yerleşebilir. DNA molekülü 2 nm, korona virüsü 120 nm çapında iken akciğer alveolleri ~400 μm, alyuvar ~7 μm, saç teli 60 μm büyüklüğündedir. Boyut farkının etkisini daha iyi kavramak için, çeşitli doğal makro ölçekli parçacıklar ile NP'lerin karşılaştırılması Şekil 1.2'de gösterilmektedir [17].



Şekil 1.2. Nanopartiküller ile makropartiküllerin karşılaştırılması

Nanomateryallerde bulunan toplam atomların çeyreğinden fazlası yüzeylerde bulunur. Bu da yüzey alanı/hacim oranının artmasına ve dolayısıyla yığın formuna göre büyük ölçüde farklı fiziko-kimyasal özellikler barındırmasına neden olabilir. Nanoteknolojik materyaller, bu boyutlarından kaynaklı olarak mikro veya makro moleküllerden çok daha farklı iletkenlik, optik, manyetizma, fiziksel direnç, kimyasal reaktiflik vb. özellikler gösterirler [18].

NP'ler, milyonlarca yıldır doğada var olmakla beraber üstün özellikleri keşfedildiği andan itibaren yüzyıllardır insanlar tarafından üretilerek çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır [19]. Nanoteknoloji, temel fen bilimleri disiplinlerine ait kavram ve kuramların bir araya getirilmesi ile sentezlenen nano boyutlardaki malzemelerin manipüle edilmesini temel alan ve oldukça umut vadeden bir bilim dalıdır [20]. NP'ler çok hafif, küçük, daha güçlü ve akıllı olmaları gibi özellikleri ile karakterize edildiklerinden nanoteknolojinin temel taşını oluşturmaktadırlar. NP, genellikle 1000 nm'den küçük, özellikle 1-100 nm büyüklüğündeki materyaller için kullanılan bir kavramdır. Partikül boyutu 100 nm'den daha küçük ise madde Newton mekaniğine göre değil de kuantum mekaniğine göre hareket etmektedir [21]. NP'lerin yüzey alan/hacim oranı yüksek olması, onların diğer partiküllere göre tercih edilme olasılığını arttırmaktadır. NP'lerin, aynı partikülün mikro veya makro ebatlardaki diğer formlarıyla kıyaslandığında çok daha farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları keşfedildiğinden bu yana endüstrideki üretimleri daha fazla miktarda yapılmaktadır. Bu sebeple öngörüleri beklentileri karşılayacak "bir sonraki sanayi devrimi" olarak nitelendirmek yerinde bir tanım olacaktır.

NP'lerin elektronik, biyomedikal, tarım, enerji, ilaç, kozmetik ve malzeme bilimi gibi çeşitli alanlarda birden fazla kullanımları bulunmaktadır. Piyasadaki arz-talep ilişkisi doğrultusunda NP ihtiyacı arttıkça üretimleri de artmış ve bunun

sonucunda da NP'lerin doğaya karışma olasılığı, dolayısıyla doğadaki konsantrasyonları da artmıştır. Çinko, titanyum ve silikon oksitleri ve gümüş Dünya'da en çok üretilen NP'lerdir. Uzmanların öngörülerine göre 2022 yılında NP piyasa hacminin 55 milyon dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Otoritelerce kabul edilen bir NP sınıflandırması henüz olmamasının yanında literatürde kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre 6 gruba ayrılırlar [22]:

- Metal oksitler,
- Metalik NP'ler,
- Kuantum noktaları,
- Kompleks bileşikler,
- Organik polimerler,
- Fullerenlerdir.

Bunlardan kompleks bileşikler, organik polimerler ve fullerenler organik kökenli; metalik NP'ler ve kuantum noktaları ise inorganik kökenli NP sınıfına dahildir. Deneysel çalışmamızda da kullandığımız (ZnO NP) metal oksitler en fazla üretimi yapılan NP türüdür.

Dünya üzerinde NP'ler, yanardağ patlamaları, orman yangınları, jeolojik süreçler, yaşayan yaratıklar ve endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşmaktadır. Genelde yer kabuğunda, okyanuslarda ve atmosferde doğal olarak bulunmaktadırlar. Deniz aerosolleri, denizlerde bulunan NP'lerdir ve deniz tuzu parçacıklarından oluşurlar. Dimetil sülfit gibi bazı parçacıklar ise denizlerde planktonlar tarafından üretilir. Uzaydaki NP'ler, güneşten gelen yüklü parçacıklar (protonlar), kozmik ışınlar ve yıldızlararası toz parçacıklarından oluşmaktadırlar [23].

Kaynaklarına göre NP'ler ise; doğal, kazayla ve endüstriyel olarak elde edilen NP'ler olarak üç sınıfa ayrılabilir. Doğal NP'ler, doğada kendiliğinden bulunurlar. Virüsler, kelebek kanatlarındaki pullar, örümcek ağları doğal NP'lere örnektir. Kazayla üretilen NP'ler, endüstriyel veya mekanik üretim sırasında yan ürün olarak doğaya salınan ve bir kısmı çevre kirliliğine sebep olabilen nano boyuttaki ürünlerdir. Piyasadaki talebi karşılamak amacıyla insanlar tarafından bilinçli olarak kullanım amacına uygun bir şekilde üretilen NP'ler ise endüstriyel NP sınıfına girmektedir.

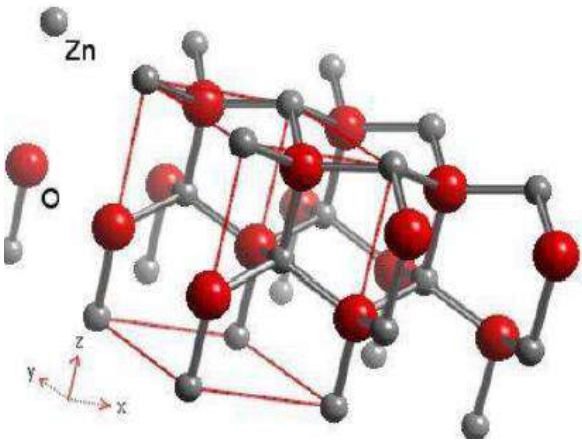
ZnO NP

Çinko, çoğu prokaryotik ve ökaryotik canlı organizmanın yapısında bulunan bir eser elementtir. Homeostaz, immünolojik yanıt, oksidatif stres, hücre

farklılaşması ve yaşlanma dahil olmak üzere çok sayıda metabolik sürecin düzgün çalışması için gereklidir [24]. Çinkonun bağışıklık fonksiyonu için önemi onlarca yıldır bilinmektedir. Çinko eksikliği bağışıklık hücrelerini etkileyerek konak savunmasının değişmesine, iltihaplanma riskinin artmasına ve hatta ölüme neden olur. Mikrobesin çinko doğal ve edinilmiş bağışıklık sisteminin bağışıklık hücrelerinin bakımı ve gelişimi için önemlidir. Bozulmuş bir çinko homeostazı lenfositlerin oluşumu, aktivasyonu ve olgunlaşmasının bozulmasına, sitokinler yoluyla hücreler arası iletişimin bozulmasına ve fagositoz ve oksidatif patlama yoluyla doğuştan gelen konak savunmasının zayıflamasına yol açararak bu hücreleri etkiler. Çinko türevleri, çeşitli hücrelerde insan androjen reseptörlerinin aktivitesinin sürdürülmesi, yeni nükleik asit moleküllerinin üretilmesi ve stabilitelerinin arttırılması, çeşitli enzimlerin aktivasyonu ve transkripsiyon kontrolü gibi faaliyetler için de gereklidir. Tüm bu önemli özellikler göz önüne alındığında, Zn odaklı araştırmaların bu kadar popüler olması şaşırtıcı değildir. Deneysel olarak oluşturulan Zn türevi bileşikler, yaşamsal fonksiyonlardaki önemli rollerinin yanı sıra tarımsal, çevresel, endüstriyel ve sağlık amaçlı kullanımları için benzersiz özellikleri nedeniyle son yıllarda daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. Özellikle ZnO NP'ler, aynı anda yarı iletken, piezoelektrik ve optik özelliklere sahip nadir maddelerden biridir. Ayrıca antibakteriyel, fotokatalitik, elektriksel, optik ve dermatolojik aktiviteler gibi çeşitli önemli niteliklere sahip olduklarından tekstil, kozmetik, eczacılık, tıp gibi birçok endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Bu, ZnO NP'lerinin hızlı bir şekilde çeşitlendirilmesinin yanı sıra çok büyük miktarda üretilmesine olanak sağlamıştır [25].

Altıgen kristal yapıya (Şekil 1.3) sahip olan ZnO'nun erime noktası yaklaşık 1975 °C, atom ağırlığı 81.400 g/mol, yoğunluğu 5600 g/cm^3 ve ısı kapasitesi 40.3 J/mol·K'dır [26]. Metal oksit NP'ler arasında büyük bir üretim hacmine sahip olan ZnO NP'ler, ucuz, basit ve güvenli üretilmeleri nedeniyle önemlidir. ZnO NP'ler, Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından güvenli metal oksitler sınıfına dahil etmiştir. Geniş bant aralıkları nedeniyle olağanüstü yarı iletken özelliklere (3.37 eV) sahip olan ZnO NP'ler aynı zamanda yüksek katalitik aktivite, yüksek hızlı bağlanma enerjisi (60 meV), optik, anti-inflamatuar ve yara iyileştirme gibi nitelikleri ön plana çıkmaktadır. Ayrıca ultraviyole (UV) filtreleme özelliğinden dolayı güneş koruyucu kremler benzeri kozmetik ürünlerde yaygın kullanım alanına sahiptir [27]. Antidiyabetik, antikanser, antifungal, antibakteriyel ve ilaç salınımı benzeri özellikler dahil olmak üzere çok çeşitli biyomedikal kullanım alanına sahiptir [28]. Hedeflendirilmiş ilaç taşıma uygulamasında kullanılmasına rağmen, ZnO NP'lerinin sitotoksisitesi henüz tam olarak bilinmemektedir [29]. Araştırma sonuçlarına göre gram negatif ve gram pozitif bakteri

konsantrasyonlarında yüksek antibakteriyel etkiye sahip olduğu bulunmuştur [30]. Ayrıca, antibakteriyel aktivite açısından biyosentetik olarak üretilen ZnO NP'lerinin, kimyasal olarak üretilen ZnO NP'lerinden daha iyi performans gösterdiği gözlenmiştir. ZnO NP'leri aynı zamanda boya ve kauçuk üretimi, sudan arsenik ve kükürtün uzaklaştırılması, protein moleküllerinin yüzeye tutunması ve diş hekimliği uygulamalarında da kullanılmakta olup piroelektrik ve piezoelektrik özelliklere de sahiptir. ZnO NP'lerinin; nanoçiçek, nanoçubuk, nanokemer, nanotel ve nanopul gibi farklı alanlarda kullanılabilen morfolojileri de bulunmaktadır. Öte yandan son yıllarda bu maddelerin canlılar ve çevre üzerinde zararlı etkilerinin olduğunun ortaya çıkması ise bilimsel ve toplumsal çevrelerde endişeleri artırmıştır. Kullanım alanı artan ZnO NP'lerin insan vücudu ile teması, çevreye yayılmalarına ek olarak hızla artmaktadır. Biyolojik çevre ile etkileşimlerinde, bu metal oksit NP'lerinin hem yararlı hem de zararlı etkileri olduğu bulunmuştur [31].



Şekil 1.3. Altıgen ZnO yapısı

Deneysel bir araştırmada, NP'lerin solunmasının hayvanlarda pulmoner inflamasyonu desteklediği bulunmuştur [32]. İntratrakeal ZnO aşılanması yapılan başka bir araştırmada, *Sprague-Dawley* farelerinde 24 saat sonra sitotoksik ve nötrofilik inflamatuar formlar görülmüştür [33]. Ayrıca insanlarda beyne, nöronlara ve bronş epitel hücrelerine zarar vererek genotoksik ve sitotoksik etkilere neden olduğu gözlemlenmiştir [34].

Çeşitli bitki çalışmalarının bulgularına göre ZnO NP stresi, malondialdehit (MDA), reaktif oksijen türleri (ROS) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) düzeylerinde artışa, klorofil düzeylerinde düşüşe ve fenolik madde üretiminin uyarılmasına neden olmaktadır. Ayrıca bitkilerde oksidatif stresin indüklenmesine, doza bağlı

olarak antioksidan enzimlerin üretiminde artışa veya inhibisyona, mitotik indekste ise azalmaya sebep olduğu gözlenmiştir.

NP'lerin Oksidatif Stres Üzerindeki Etkileri

Oksidatif stres, hücre ve dokularda ROS üretimi ve birikimi ile biyolojik bir sistemin bu reaktif maddeleri detoksifiye edebilme kabiliyeti arasındaki dengesizliğin neden olduğu bir olgudur. Çevresel stresörler (UV, iyonlaştırıcı radyasyonlar, kirleticiler ve ağır metaller) ve ksenobiyotikler (antiblastik ilaçlar) ROS üretimini büyük ölçüde artırmaya katkıda bulunarak hücre ve doku hasarına (oksidatif stres) yol açan dengesizliğe neden olur [35].

NP'ler; hücre zarından çabuk geçebilmesi, reaktif oksijen türleri ile hücre hasarı yaratması, nanoboyutta olması, tedavi edici olması ve bir kısmının düşük toksik veya hiç toksik olmaması gibi üstün özelliklere sahiptir. Üretilen NP'lerin son zamanlarda çeşitli hücreler üzerine etkileri ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. Örneğin meme kanseri hücre hattı (MCF-7) üzerinde demir oksit NP'lerinin sitotoksik özellikleri; in vitro sitotoksisite ve laktat dehidrogenaz testleri ile aydınlatılmıştır. Bu NP'ler MCF-7 hücrelerinde lipid peroksidasyonu (LPO) ve süperoksit dismutaz (SOD), glutatyon (GSH) ve katalaz (KAT) aktivitelerinin tükenmesi ile oksidatif stres oluşturmuştur [36]. Bununla birlikte ZnO NP yapıları ile daha da ileriye gidilerek insan derisi keratinosit hücreleri üzerinde sitotoksisite, genotoksisite ve fotogenotoksisite üzerinde UV-A varlığında toksisite çalışmaları ile düşük toksiste değerleri sergilediği kaydedilmiştir [37].

NP'ler çok küçük boyutlara sahip oldukları için çevre ve insanlar tarafından kolayca absorbe edilebilir, nano yapıda olmayan partiküllere göre vücutta serbetçe hareket ederek hücre membranlarına kolayca penetre olabilir, kan-beyin bariyerine geçebilirler. Hücre iskeletine ve genetik materyale olan olumsuz etkileri daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir [38].

NP'ler, organizmada toksik iyonların salınmasına neden olarak membranlarda proteinlerin sağlıklı çalışmasını engeller ve hücre geçirgenliğinde bozulmalara sebep olabilir. Ayrıca NP'ler elektron taşınmasına olumsuz etkilerde bulunmak, ROS üretimi ile hücre hasarı oluşturmak, DNA'yı tahrip ederek hücre ölümlerine neden olmak ve besin emilimini engelleyerek organizmayı olumsuz etkileyebilirler [39].

ZnO NP'nin DNA'daki oksidatif hasarı ve zebra balığı (*danio rerio*) embriyolarında apoptoz üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada zebra balığı embriyoları, 96 saatlik postfertilizasyon için 10, 30, 60, 90 veya 120 mg/L ZnO NP'ye maruz bırakıldı. ZnO NP (10 ve 120 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda) embriyo kuluçka oranını önemli ölçüde azalttığı

gözlendi. 120 mg/L ZnO NP'ye maruz kalan embriyolar/larvalar önemli ölçüde daha yüksek kalp hızlarına sahip olduğu, aşırı ROS üretimi nedeniyle oksidatif stres sergilediği raporlanmıştır [40].

Farklı bir çalışmada, ZnO NP'lerin bir tür bakteri *(Deinococcus radiodurans)* üzerindeki toksik etkisi incelenmiştir. ZnO NP'lerin bakteri hücrelerinde membran hasarı ile konsantrasyona bağlı toksisiteyi indüklediği görülmüştür. Genotokssite çalışmaları, ZnO maruziyetinin bakteri hücrelerinde önemli DNA hasarına neden olduğunu ortaya koymuştur. Tüm gözlemler, ZnO NP'lerin önemli ROS üretimi, protein oksidasyonu ve eşlik eden tiyol tükenmesi ile DNA hasarını indüklediğini kanıtlamıştır [41].

Önceki araştırmalarda, tüm NP'lerin doğada toksik olmadığını ve canlıların fizyolojik veya morfolojik özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. NP'lerin giderek yaygınlaşması ve insan yaşamının önemli bir parçası haline gelmesi ekosistem üzerindeki etkilerinin göz ardı edilmeden araştırılmasını daha da elzem hale getirmiştir. Önceki araştırmalar ve bu çalışmada elde edilen bulgularımıza göre, NP'ler düşük dozlarda yararlı olabilirler ancak yüksek dozlarda toksik etki göstererek organizmaya ve ekosisteme olumsuz yönde etki edebilir. NP'lerin diğer canlılar üzerindeki etkisini ve bunların biyokimyasal, fizyolojik ve moleküler sonuçlarının daha kapsamlı anlaşılması için daha ileri araştırmalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

[1] Wang ZL, 2004. What is Nanotechnology? and How Will This Small Wonder Make a Big Change in Manufacturing. Industrial Engineer, 36: 28-30.

[2] Whitman LJ, Henderson LA, Meador MA, Friedersdorf LE, Standridge S, Thomas T, ... & Bobalek JF, 2016. National Nanotechnology Initiative Strategic Plan.

[3] Algar WR, Tavares AJ, Krull UJ, 2010. Beyond Labels: A Review Of The Application Of Quantum Dots As Integrated Components Of Assays, Bioprobes and Biosensors Utilizing Optical Transduction. Analytica Chimica Acta, 673 (1): 1-25.

[4] Baalousha M, Prasad A, Lead JR, 2014. Quantitative Measurement of The Nanoparticle Size and Number Concentration From Liquid Suspensions by Atomic Force Microscopy. Environmental Science: Process Impacts, 16: 1338–1347.

[5] Maynard AD, Aitken RJ, Butz T, Colvin V, Donaldson K, Oberdörster G, Philbert MA, Ryan J, Seaton A, Stone V, Tinkle SS, Tran L, Walker NJ, Warheit DB, 2006. Safe Handling of Nanotechnology. Nature, 444: 267–269.

[6] Palandökenlier E, 2019. Çinko Oksit Nanopartikülleri ve Çinko Sülfatın Oreochromis Niloticus'un Kan Dokusunda Bazı Biyokimyasal Parametreler ve Enzim Aktiviteleri Üzerine Etkileri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[7] Nasrollahzadeh SM, Sajadi M, Sajjadi M, Issaabadi Z, 2019. Applications of Nanotechnology in Daily Life, Interface Science and Technology, 28: 113-143

[8] Tolochko N, 2009. History of Nanotechnology. Nanoscience and Nanotechnology. Encyclopaedia of Life Support Systems (EOLSS), Eolss Yayıncılık, Oxford.

[9] Sekhsaria P, 2013. The Making of an Indigenous Scanning Tunneling Microscope. Current Science, 104 (9): 1152-1157.

[10] Beyhan B, 2016. Nanoteknoloji: Sektörel Analiz, Dünyadan Örnekler ve Türkiye. s: 473-490.

[11] Zdrojewicz Z, Waracki M, Bugaj B, Pypno D, Cabała K, 2015. Medical Applications of Nanotechnology. Advances in Hygiene & Experimental Medicine/Postepy Higieny i Medycyny Doswiadczalnej, s: 69.

[12] Okoli JU, Briggs TA, Major IE, 2013. Application of Nanotechnology in the Manufacturing Sector: A Review. Nigerian Journal of Technology, 32 (3): 379-385.

[13] Scott N, Chen H, 2002. Nanoscale Science and Engineering for Agriculture and Food Systems. Industrial Biotechnology, 9 (1): 17-18.
[14] Pandya J, 2012. Global Nanotechnology Industry, In The Global Age. Springer, Dordrecht, 209218.
[15] Şahin OZ, 2019. Nanoteknolojik Ürünlerin Giydirme Cephe Sektörü Bağlamında Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
[16] Hulkoti NI, Taranath TC, 2014. Biosynthesis of Nanoparticles Using Microbes-a Review. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 121: 474-483.
[17] Abriz SF, Torabian S, 2018. Effect Of Biochar On Growth And Ion Contents Of Bean Plant Under Saline Condition. Environmental Science and Pollution Research 25: 11556–11564.
[18] Nowack B, Bucheli TD, 2007. Occurrence, Behavior and Effects of Nanoparticles in the Environment. Environmental Pollution, 150 (1): 5–22.
[19] Rai M, Biswas JK, 2018. Nanomaterials: Ecotoxicity, Safety and Public Perception. Switzerland: Springer International Publishing.
[20] Dilbaz D, 2020. Egeria Densa'nın Çinko Oksit Nanopartikülü ile Kontamine Olmuş Sularda Fitoremediasyon Potansiyelinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
[21] Rana S, Kalaichelvan PT, 2013. Ecotoxicity of Nanoparticles. ISRN Toxicology, s: 1-11.
[22] Köksal F, Köseoğlu R, 2014. Nanobilim ve Nanoteknoloji. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
[23] Mocchegiani E, Muzzioli M, Giacconi R, 2000. Zinc and Immunoresistance to Infection in Aging: New Biological Tools. Trends in Pharmacological Sciences, 21: 205–208.
[24] Beyersmann D, 2002. Homeostasis and Cellular Functions Of Zinc. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 33 (12): 764-769.
[25] Wodka D, Bielaníska E, Socha RP, Elzbieciak-Wodka M, Gurgul J, Nowak P, Warszyński P, Kumakiri I, 2010. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Modified by Silver Nanoparticles. ACS Applied Materials-Interfaces, (2): 1945–1953.
[26] Sangani MH, Moghaddam MN, Mahdi, M, 2015. Inhibitory Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Pseudomonas Aeruginosa Biofilm Formation. Nanomedicine Journal, 2: 121–128.
[27] Ma H, Williams PL, Diamond SA, 2013. Ecotoxicity of Manufactured ZnO Nanoparticles-A Review. Environmental Pollution, 172: 76–85.

[28] Ma H, Williams PL, Diamond SA, 2013. Ecotoxicity of Manufactured ZnO Nanoparticles-A Review. Environmental Pollution, 172: 76–85.
[29] Vimala K, Sundarraj S, Paulpandi M, Vengatesan S, Kannan S, 2014. Green Synthesized Doxorubicin Loaded Zinc Oxide Nanoparticles Regulates the Bax and Bcl-2 Expression in Breast and Colon Carcinoma. Process Biochemical, (49): 160–172.
[30] Demir E, Kaya N, Kaya B, 2014. Genotoxic Effects of Zincoxide and Titaniumdioxide Nanoparticles on Root Meristem Cells of Allium cepa by Comet Assay. Turkish Journal of Biology, 38: 31-39.
[31] Yang H, Liu C, Yang D, Zhang H, Xi Z, 2009. Comparative Study of Cytotoxicity, Oxidative Stress and genotoxicity Induced by Four Typical Nanomaterials: the Role of Particle Size, Shape and Composition. Journal of Applied Toxicology, 29 (1): 69–78.
[32] Sayes CM, Reed KL, Warheit DB, 2007. Assessing Toxicity of Fine and Nanoparticles: Comparing In Vitro Measurements to In Vivo Pulmonary Toxicity Profiles. Toxicological Sciences, 97 (1): 163–180.
[33] Toduka Y, Toyooka T, Ibuki Y, 2012. Flow Cytometric Evaluation of Nanoparticles Using SideScattered Light and Reactive Oxygen Species-Mediated Fluorescence–Correlation with Genotoxicity. Environmental Science and Technology, 46 (14): 7629–7636.
[34] Pizzino G, Irrera N, Cucinotta M, Pallio G, Mannino F, Arcoraci V, Squadrito F, Altavilla D, Bitto A, 2017. Oxidative stress: Harms and Benefits For Human Health. Oxidative Medicine and Cellular Longevity.
[35] Alarifi S, Ali D, Alkahtani S, Alhaber MS, 2014. Iron Oxide Nanoparticles Induce Oxidative Stress, DNA Damage and Caspase Activation in The Human Breast Cancer Cell Line.
Biological Trace Element Research, 159: 416-424.
[36] Genç H, Barutca B, Koparal AT, Özöğüt U, Şahin Y, Suvacı E, 2018. Biocompatibility of Designed MicNo-ZnO Particles: Cytotoxicity, Genotoxicity and Phototoxicity in Human Skin Keratinocyte Cells. Toxicology in Vitro, 47: 238-248.
[37] Pernodet N, Fang XH, Sun Y, Bakhtina A, Ramakrishnan A, Sokolov J, Ulman A, Rafailovich M, 2006. Adverse Effects of Citrage/gold Nanoparticles on Human Dermal Fibroblasts. Small, 2 (6): 766-773.
[38] Zeng F, Hou C, Wu SZ, Liu XX, Tong Z, Yu SN, 2007. Silver Nanoparticles Directly Formed on Natural Macroporous Matrix and Their Anti-Microbial Activities. Nanotechnology, 18: 1-8.

[39] Wang F, Gao F, Lan MB, Yuan HH, Huang YP, Liu JW, 2009. Oxidative Stress Contributes to Silica Nanoparticle-Induced Cytotoxicity in Human Embryonic Kidney Cells. Toxicol in Vitro, 23: 808-815.
[40] Singh D, Nath K, Sharma YK, 2007. Response of Wheat Seed Germination and Seedling Growth Under Copper Stress. Journal of Environmental Biology, 28 (2): 409.
[41] Singh R, Cheng S, Singh S, 2020. Oxidative Stress-Mediated Genotoxic Effect of Zincoxide Nanoparticles on Deinococcus Radiodurans. 3 Biotech, 10 (2): 66.

KİMYASAL TEPKİMELER VE HESAPLAMALAR

Prof. Dr. Mehmet ÇİFTCİ

Bingöl Üniversitesi, Veteriner Fakültesi

1. Kimyasal Tepkimeler ve Hesaplamalar

Kimyasal olaylar elementlerin birbirleriyle etkileşip elektron alışverişi yapmaları sonucu oluşan olaylardır. Bu olaylar neticesinde bir bileşikteki atomların sayısı, dizilişi, bağ türleri ve cinsleri değişebilir. Dolayısıyla fiziksel ve kimyasal özellikleri tamamen farklı başka maddeler meydana gelir. Çevredeki olaylara dikkat edildiğinde binlerce kimyasal olayın olduğu görülür. Örneğin yanma, çürüme ve mayalanma gibi olaylar kimyasal olaylardır. Bu kimyasal olayların her biri ayrı ayrı tepkimelerle ifade edilir.

Kimyasal tepkimeler elementlerin simgeleri ve bileşik formülleri kullanılarak kolayca ifade edilebilirler. Tepkimeye giren maddelere '*girenler*' veya '*reaktifler*' denir eşitliğin sol tarafında gösterilirler. Tepkime sonucu oluşan maddelere ise '*ürünler*' denir ve eşitliğin sağ tarafında gösterilirler. Eşitlik ise bir ok ( ) ile ifade edilir. Dolayısıyla bir reaksiyon genel olarak;

$$\text{Reaktifler} \longrightarrow \text{Ürünler}$$

şeklinde ifade edilir. Örneğin A ve B maddeleri tepkimeye giren maddeler, C ve D maddeleri de reaktifler olarak kabul edilirse, kimyasal tepkime aşağıdaki şekilde gösterilir. A, B, C ve D'nin

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Burada a, b, c ve d katsayılar olup genelde birer tamsayıdır. Benzer şekilde 25 ºC'de hidrojen ve oksijen gazlarından suyun oluşumu;

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(s)}$$

Tepkimesi ile ifade edilir. Atom ve moleküllerden kaçar tanesinin tepkimeye girdiği veya çıktıkları sağ alt indis olarak ifade edilir ancak katsayı 1 ise yazılmaz. Gerektiğinde maddelerin fiziksel halleri de sembollerinin sağında indis olarak katı (k), sıvı (s), gaz (g) olarak parantez içinde yazılır.

Bir diğer tepkime olan $CaCO_3$ ve H_2SO_4'ten $CaSO_4$, CO_2 ve H_2O'nun oluşumu ise aşağıdaki tepkime ile gösterilir.

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + 2H_2O$$

1.1. Kimyasal Kanunlar

1.1.1. Kütlenin Korunumu Kanunu ve Kimyasal Tepkimelerin Denkleştirilmesi

Bir kimyasal tepkimede reaksiyona giren maddelerin atom sayıları ve çeşitleri her zaman korunur. Dolayısıyla bir kimyasal tepkimede her zaman;

Reaktiflerin atom sayısı ve çeşidi = Ürünlerin atom sayısı ve çeşidi

Kimyasal tepkimelerde atom sayısı ve çeşidi korunduğundan dolayı kütle de korunur. Dolayısıyla bir kimyasal tepkimede her zaman;

Reaktiflerin kütlesi = Ürünlerin kütlesi

Kimyasal tepkimelerde atom sayısı ve çeşidinin korunmasından faydalanılarak bir çok kimyasal tepkime kolayca denkleştirilebilir. Örneğin, CH_4 ve O_2 nin CO_2 ve H_2O ya dönüşme tepkimesini düşünelim. Tepkime;

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

şeklinde yazılır. Daha sonra atom sayılarının eşitlenmesi için O_2 ve H_2O'nun başına 2 katsayısı konarak reaksiyon denkleştirilir ve aşağıdaki şekilde yazılır.

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Tepkimeleri denkleştirmenin bir başka yolu da katsayı yöntemidir. Bu yöntemde tepkimedeki her maddenin başına harf cinsinden bir katsayı konularak harfler arasında eşitlikler yazılır. Daha sonra en küçüğü bir alınarak diğer harflerin rakamsal değerleri bulunur ve tepkimede söz konusu maddelerin başına konur.

Örneğin $C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

Tepkimesinde

$$aC_3H_8 + bO_2 \longrightarrow cCO_2 + dH_2O$$

Şeklinde a, b, c, d şeklinde katsayılar konur. Reaksiyonun sağındaki ve solundaki C, H ve O atomları sayıları eşit olacağından, C atomu için 3a= c ve H atomu için 8a= 2d ve O atomu için 2b= 2c + d şeklinde eşitlikler yazılır. Dikkat edilirse burada en küçük katsayı olan a=1 alındığında, b= 5, c= 3, d= 4 bulunur. Bu katsayılar yerlerine yazıldığında tepkime aşağıdaki gibi denkleşmiş olur.

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Tepkimelerin denkleştirilmesi için kullanılan katsayılar her zaman simge ya da formüllerin başına konur. Bu katsayılar asla sağ alt indis olarak konmamalıdır ve sağ alt indisteki katsayılar değiştirilmemelidir. Çünkü bu katsayılar değiştirilirse tepkimedeki maddelerin cinsleri değiştirilmiş olur.

Soru: Aşağıda verilen tepkime denklemlerini katsayı yöntemine göre denkleştiriniz.

a) $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$ b) $C_3H_7OH + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

1.1.2. Sabit Oranlar Kanunu

Bir bileşiği oluşturan elementlerin kütleleri arasında sabit bir oran vardır. Bu sabit oranın varlığı ilk defa 1799 tarihinde Praust tarafından bulunmuş ve "*sabit oranlar kanunu*" şeklinde ifade edilmiştir. Dolayısıyla bu kanuna göre bir bileşiği oluşturmak üzere birbirleriyle birleşen elementlerin miktarları bu sabit oranın ya ast katları veya üst katları şeklinde olacaktır. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi H_2O ve NH_3'ü oluşturmak üzere birbirleriyle birleşen hidrojen-oksijen ve azot-hidrojen kütleleri arasındaki oran daima sabittir.

$2H_2$ +	O_2	⟶	H_2O	*Sabit Oran* ($\frac{m_{H_2}}{m_{O_2}}$)
4 g	32 g		36 g	$\frac{1}{8}$
2 g	16 g		18 g	$\frac{1}{8}$
1 g	8 g		9 g	$\frac{1}{8}$
8 g	64 g		72 g	$\frac{1}{8}$

N_2 +	$3H_2$	⟶	$2NH_3$	*Sabit Oran* ($\frac{m_{N_2}}{m_{H_2}}$)
28 g	6 g		34 g	$\frac{14}{3}$
14 g	3 g		17 g	$\frac{14}{3}$
56 g	12 g		68 g	$\frac{14}{3}$

1.1.2. Katlı Oranlar Kanunu

İki element birden fazla bileşik yaptığında, bu bileşiklerin tümünde elementlerden birinin miktarı sabit tutulduğunda, diğer elementin miktarları arasında katlı bir oranın olduğu görülür. Dolayısıyla katlı oranlar kanununun uygulanabilmesi için ; bileşiklerde yalnız iki cins element olmalı ve bileşiklerin basit formülleri aynı olmamalıdır. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi azot ve oksijen elementlerinin oluşturduğu bileşiklerde aynı miktar azotla birleşen oksijen miktarları arasında katlı bir oran vardır.

Bileşikler	***Aynı miktar azotla birleşen oksijen miktarı***
N_2O	1
NO	2
N_2O_3	3
N_2O_4	4
N_2O_5	5

Örnekler:

$\frac{2/FeO}{Fe_2O_3} = \frac{2}{3}$ (Oksijenler arası katlı oran);

$\frac{CO}{CO_2} = \frac{1}{2}$ (Oksijenler arası katlı oran);

$\frac{2/CH_4}{C_2H_6} = \frac{4}{3}$ (Oksijenler arası katlı oran);

Örnek: X ve Y elementleri arasında oluşan iki ayrı bileşiğin birincisinde 0,7 g X ile 0,8 g Y, ikincisinde ise 1,4 g X ile 4 g Y birleşmektedir. Birinci bileşiğin formülü XY ise ikinci bileşiğin formülünü bulunuz.

Çözüm: 1. bileşikte 0,7 g X ile 0,8 g Y birleştiğine göre; $X_{0,7}Y_{0,8}$

2. bileşikte 1,4 g X ile 4 g Y birleştiğine göre; $X_{1,4}Y_4$ şeklinde yazılarak X miktarları eşitlenir.

$\frac{2/X_{0,7}Y_{0,8}}{X_{1,4}Y_4} = \frac{1,6}{4}$ Aynı miktar X ile birleşen Y miktarlarının oranları her iki bileşikte de aynı miktarda X bulunduğuna göre, 1. bileşik XY ise 2. bileşik XY_n olur. Buradan Y miktarları birbirine oranlanırsa;

$\frac{1}{n} = \frac{1,6}{4}$ eşitliğinden n= 2,5 olarak bulunur. n yerine yazılırsa $X_1Y_{2,5}$, dolayısıyla 2. bileşiğin formülü X_2Y_5 olarak bulunur.

1.2. Tepkime Çeşitleri

Tepkime denklemlerini, tepkimede oluşacak ürünlerin cinslerini tahmin edebilmek ve denklemleri kolayca denkleştirmek için bazı tepkime çeşitlerini bilmekte büyük yararlar vardır. Ayrıca kimyasal hesaplamaların kolay yapılabilmesi için de tepkime çeşitlerinden önemli olanlarını bilmek gerekir. Burada kimyada sık sık kullanılan önemli tepkime çeşitleri verilecektir.

1.2.1. Yanma (Oksitlenme) Tepkimeleri

Yanma veya oksitlenme oksijen ile tepkimeye girmek demektir. Birçok element ve bileşik O_2 ile kolayca tepkimeye girerek yanar ya da oksitlenir. Örneğin C, H_2 ve S elementleri sırasıyla CO, CO_2, H_2O, SO_2 ve SO_3 bileşiklerini oluşturarak yanarlar. Bu tepkimeler,

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ şeklinde ifade edilebilirler.

Bu tepkimelere dikkat edilirse her zaman C sayısı kadar CO_2, S sayısı kadar SO_2 veya SO_3, hidrojen atomu sayısının yarısı kadar su oluşmaktadır. Bu durum birçok reaksiyonda bize pratiklik sağlamaktadır.

1.2.2. Ayrışma (Analiz) Tepkimeleri

Bir bileşiğin kendisinden daha basit yapılı bileşiklere ya da kendi elementle ayrıştırılmasına analiz denir. Ayrışma reaksiyonlarının meydana gelebilmesi için enerji gereklidir. Dolayısıyla bu tip tepkimeler endotermiktir. Bu tip tepkimelerin standart şartlarda gerçekleşen bazı örnekleri aşağıda verilmiştir.

2A grubu karbonatları ve bikarbonatlar ısı ile ayrışırken 1A grubu karbonatları ayrışmaz.

$$CaCO_{3(k)} \rightarrow CaO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$2NaHCO_{3(k)} \rightarrow Na_2CO_{3(k)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(s)}$$

$$KClO_{3(k)} \rightarrow KCl_{(k)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$$

Ayrıca elektroliz tepkimeleri de bu gruba girer. Örneğin H_2O'nun elektrolizi sonucu H_2 ve O_2 gazları oluşur. $2H_2O_{(s)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ **Elektroliz:** Bir bileşiğin elektrik enerjisiyle kendi elementlerin ayrıştırılmasına elektroliz denir.

1.2.3. Birleşme (Sentez) Tepkimeleri

Birden fazla element veya bileşiğin kimyasal tepkime sonucu birleşerek yeni bileşikler oluşturmalarına sentez adı verilir ve söz konusu tepkimelere de sentez tepkimeleri denir. Sentez tepkimeleri analiz tepkimelerinin tersidir. Bu tür tepkimeler genellikle ekzotermiktirler. Örneğin H_2 ve O_2 gazları birleşerek H_2O bileşiğini oluşturmaları bir sentez tepkimesidir. Sentez tepkimelerinin bazı örnekleri aşağıda verilmiştir. $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(s)}$

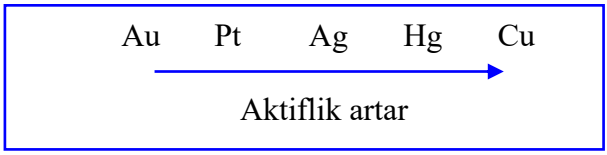
$$Fe_{(k)} + S_{(k)} \rightarrow FeS_{(k)}$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

$$K_2O_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow 2KOH_{(suda)}$$

1.2.4. Yer Değiştirme Tepkimeleri

Yer değiştirme tepkimeleri elementlerin aktiflikleri ile ilgilidir. Aktifliği büyük olan elementler aktifliği küçük olan elementlerle yer değiştirirler. Bu tip reaksiyonların doğru tahmin edilebilmesi için elementlerin aktiflik sıralamalarının bilinmesi gerekir. Hidrojen atomundan daha kolay elektron veren metallere aktif metal, daha zor elektron veren metallere ise soy ve yarı soy metaller denir. Yarı soy metaller Cu, Hg ve Ag, soy metaller ise Au ve Pt'dir. Soy ve yarı soy metaller dışında kalan diğer metallerin tümü aktif metaldir. Soy ve yarı soy metallerin aktiflik sıralamaları (elektropozitiflikleri) aşağıdaki gibidir.



Ayrıca metallerin aktifliklerinin (elektropozitiflikleri) bir periyotta soldan sağa doğru azalacağı ve bir grupta yukarıdan aşağıya doğru artacağı, ametallerin aktifliklerinin (elektronegatiflik) ise bir periyotta soldan sağa doğru artacağı ve bir grupta yukarıdan aşağıya doğru azalacağı unutulmamalıdır. Yer değiştirme tepkimelerinin bazı örnekleri aşağıda verilmiştir.

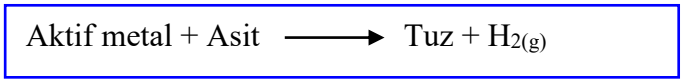
$$Zn_{(k)} + CuSO_{4(suda)} \rightarrow ZnSO_{4(suda)} + Cu_{(k)}$$

$$K_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow KOH_{(suda)} + \frac{1}{2}H_{2(g)}$$

$$MgI_{2(suda)} + F_{2(g)} \rightarrow MgF_{2(suda)} + I_{2(k)}$$

1.2.5. Metallerin Asitlerle Olan Tepkimeleri

Aktif metaller asitlerle tepkimeye girerek tuz ve H_2 gazı oluştururlar.



Bu tip tepkimelerin bazı örnekleri aşağıda verilmiştir.

$Na_{(k)} + HCl_{(s)} \longrightarrow NaCl_{(k)} + 1/2H_{2(g)}$

$Mg_{(k)} + H_2SO_{4(s)} \longrightarrow MgSO_{4(k)} + H_{2(g)}$

$Al_{(k)} + 3HNO_{3(s)} \longrightarrow Al(NO_3)_3 + 3/2H_{2(g)}$

1.2.6. Yarı Soy Metallerin Asitlerle Olan Tepkimeleri

Yarı soy metaller (Cu, Ag ve Hg) oksijensiz asitlerle tepkime vermezler ancak oksi asitlerden yükseltgen özellik gösteren H_2SO_4 ve HNO_3 ile tepkime verirler ancak bu tepkimelerde H_2 gazı açığa çıkmaz çünkü bu metallerin aktifliği H_2 den daha düşüktür.

$$Cu_{(k)} + 2H_2SO_{4(suda)} \rightarrow CuSO_{4(suda)} + SO_{2(g)} + 2H_2O_{(s)}$$

$$Cu_{(k)} + 4HNO_{3(suda)} \rightarrow Cu(NO_3)_{2(suda)} + 2NO_{2(g)} + 2H_2O_{(s)}$$

$$2Ag_{(k)} + 2H_2SO_{4(suda,Der)} \rightarrow Ag_2SO_{4(suda)} + SO_{2(g)} + 2H_2O_{(s)}$$

$$Ag_{(k)} + 2HNO_{3(suda,Der)} \rightarrow AgNO_{3(suda)} + NO_{2(g)} + H_2O_{(s)}$$

$$3Cu_{(k)} + 8HNO_{3(suda,Sey)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_{2(suda)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(s)}$$

$$3Ag_{(k)} + 4HNO_{3(suda,Sey)} \rightarrow 3AgNO_{3(suda)} + NO_{(g)} + 2H_2O_{(s)}$$

1.2.7. Soy Metallerin Asitlerle Olan Tepkimeleri

Soy metaller (Au, Pt) hem oksijensiz asitlerle hem de oksi asitlerden yükseltgen özellik gösteren H_2SO_4 ve HNO_3 ile tepkime vermezler. Ancak Au yalnızca kral suyu ($3HCl + HNO_3$) denilen HCl ve HNO_3 karışımıyla tepkimeye girer.

$$Au_{(k)} + 3HCl_{(suda)} + HNO_{3(suda)} \rightarrow AuCl_{3(suda)} + NO_{(g)} + 2H_2O_{(s)}$$

1.2.8. Amfoter Metallerin Bazlarla Olan Tepkimeleri

Al, Zn, Cr, Pb ve Sn metalleri hem asitlerle hem de bazlarla tepkimeye girdikleri için bu metallere amfoter metaller adı verilir. Bu metallerin asitlerle olan tepkimeleri daha önceden verildiği için burada sadece bazlarla olan tepkime örnekleri verilecektir.

Amfoter metal + Baz ⟶ Tuz + Hidrojen gazı

$$Al_{(k)} + 3NaOH_{Suda)} \rightarrow Na_3AlO_{3(suda)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$$

$$Zn_{(k)} + 2NaOH_{Suda)} \rightarrow Na_2ZnO_{2(suda)} + H_{2(g)}$$

Benzer şekilde amfoter metal oksitleri ve hidroksitleri de hem asitlerle hem de bazlarla tepkimeye girebilirler. Bu tür tepkimelerin bazı örnekleri aşağıdadır.

$$Al_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AlO_3 + 3H_2O$$

$$ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

$$2Al(OH)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AlO_3 + 6H_2O$$

1.2.9. Nötrleşme Tepkimeleri

Asit-baz tepkimelerine nötrleşme tepkimeleri adı verilir ve bu tepkimeler ekzotermiktir. Bu tepkimelerde ürün olarak genelde tuz ve su oluşur. Genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilen bu tip tepkimelerin bazı örnekleri aşağıda verilmiştir.

Asit + Baz ⟶ Tuz + Su

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + Mg(OH)_2 \rightarrow MgSO_4 + 2H_2O$$

Na_2CO_3 ve $CaCO_3$ gibi karbonatlı bileşikler bazik özellik gösterdiğinden dolayı asitlerle nötürleşip tuz, CO_2 gazı ve H_2O oluştururlar.

$$H_2SO_4 + MgCO_3 \rightarrow MgSO_4 + CO_2 + H_2O$$

$$2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Ametal oksitlerin asidik olanları da bazlarla nötrleşme tepkimeleri verirler.

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$SO_3 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + H_2O$$

Asit oksitler ile bazik oksitlerden yalnızca tuz oluşur

$$CO_2 + MgO \rightarrow MgCO_3$$

$$SO_3 + CaO \rightarrow CaSO_4$$

Bazik oksitler asitlerle nötrleşerek tuz ve su oluşturur

$$K_2O + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O$$

$$CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$

1.3. Stokiyometri

Stokiyometri, element ölçme anlamına gelir ve Yunanca, stocheion (element) ve metron (ölçme) kelimelerinden türemiştir. Dolayısıyla stokiyometri kimyasal tepkimelerde reaktant ve ürünlerin nicelikleri (atom sayısı, molekül sayısı, mol sayısı, gazlarda basınç ve hacim) arasındaki sabit orandan faydalanarak hesaplamalar yapmamız demektir. Aşağıdaki tepkimede bu sabit oranlar görünmektedir. Bu oranlardan faydalanılarak kimyasal hesaplamalar rahatlıkla yapılabilir. Ancak stokiyometrik hesaplamaların yapılabilmesi için kimyasal kanunlar ve mol hesaplamalarının iyi bilinmesi gerektiği de unutulmamalıdır.

$N_{2(g)}$ + $3H_{2(g)}$ ⟶ $2NH_{3(g)}$			**Kimyasal tepkimelerde**
1 mol	3 mol	2 mol	Mol korunmayabilir
28 g	6 g	34 g	Kütle korunur
P atm	3P atm	2P atm	Basınç korunmayabilir
V lt	3V lt	2V lt	Hacim korunmayabilir
2 atom	6 atom	8 atom	Atom sayısı ve cinsi korunur

1.3.1. Mol - Mol Problemleri

Mol - Mol Problemlerinde, reaksiyonda yer alan ve mol sayısı bilinen bir maddenin yardımıyla, mol sayısı bilinmeyen başka bir maddenin mol sayısı bulunur. Söz konusu iki madde de reaktant veya ürün olabilir. Bilindiği gibi molekül ve atom sayısı mol ile doğru orantılı olduğundan, bu tip problemlerde mol sayısı kolayca taneciğe çevrilebilir.

Örnek:

$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$ tepkimesine göre 0,3 mol azot gazı ile yeteri kadar hidrojen gazından tam verimle en çok kaç mol amonyak gazı elde edilir?

1.3.2. Mol - Kütle Problemleri

Bu tip problemlerde, mol sayısı bilinen bir maddenin mol sayısı yardımıyla tepkimede bulunan başka maddelerin kütleleri arasındaki ilişkiden yararlanılarak hesaplamalar yapılır.

Örnek: Yeteri kadar azot gazı ile 0,3 mol hidrojen gazından tam verimle en çok kaç gram amonyak elde edileceğini hesaplayınız.

1.3.3. Kütle - Kütle Problemleri

Kütle - kütle problemlerinde, kütlesi bilinen bir maddenin yardımıyla tepkimede bulunan başka maddelerin kütleleri arasındaki ilişkiden yararlanılarak hesaplamalar yapılır.

Örnek: Yeteri kadar azot gazı ile 0,6 g hidrojen gazından tam verimle en çok kaç gram amonyak elde edileceğini hesaplayınız.

1.3.4. Hacim - Hacim ve Basınç - Basınç Problemleri

Aynı şartlarda gazların mol sayıları ile hacimleri veya aynı sıcaklık ve hacimde gazların mol sayıları ile basınçları arasında doğru orantı olduğuna göre (Bölüm XX) stokiyometrik hesaplamalarda gazların hacimleri ve basınçları arasındaki sabit oranlardan yararlanılarak hesaplamalar yapılabilir. Bu tip problemlerde, gaz halindeki bir maddenin hacmi veya basıncı yardımı ile gaz halindeki başka maddelerin hacmi yada basıncı arasındaki ilişki yardımıyla hesaplamalar yapılır.

Örnek: Aynı şartlarda 0,2 lt azot gazı ile yeteri kadar hidrojen gazından tam verimle en çok kaç lt amonyak gazı elde edilebileceğini hesaplayınız.

Örnek: Aynı şartlarda 200 mmHg basınç yapan azot gazı ile yeteri kadar hidrojen gazından tam verimle elde edilen amonyak gazının aynı şartlardaki basıncı kaç mmHg'dır?

1.3.5. Sınırlayıcı Reaktif Problemleri

Bir çok kimyasal reaksiyonda reaktantlar denkleştirilmiş denklemdeki **oranlarda** ortama konulmamış olabilir. Böyle durumlarda reaktantlardan birinin (2'den fazla reaktant varsa birden fazlada olabilir) artması söz konusudur. Bir tepkimede ilk tüketilen reaktant oluşacak ürün veya ürünlerin maksimum miktarlarını belirleyeceğinden dolayı **"sınırlayıcı reaktif"** adını alır. Bu reaktif tüketildiğinde tepkime durduğundan dolayı diğer reaktif artmış olur. **Sınırlayıcı reaktif,** reaksiyonda ilk önce tüketilen ve dolayısıyla reaksiyonun durmasını sağlayan reaktiftir.

Örnek: 0,4 mol azot gazı ile 0,6 mol hidrojen gazından tam verimle en çok kaç mol amonyak elde edilir. Hangisinde kaç mol artar?

1.3.6. Yüzde Verim

Stokiyometri problemlerinde çoğu reaksiyonun yan ürün oluşumu, reaksiyonun tamamlanamaması veya deneysel hatalardan dolayı tam verimle

gerçekleşememesinden teorik olarak hesaplanan ürün miktarı, gerçekte elde edilen miktar ile genellikle aynı değildir. Bu faktörlerin hepsi sonuçta ürün miktarında azalmaya neden olur. Bundan dolayı reaksiyonlarda çoğu zaman yüzde verim hesaplanır. Yüzde verimin hesaplanmasında aşağıdaki formülü kullanılır.

Örnek:

$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$

Yukarıdaki reaksiyona göre 3,9 g CaF_2, aşırı miktarda H_2SO_4 ile reaksiyona girdiğinde, 0,25 g HF elde edilmektedir. Buna göre yüzde verimi hesaplayınız.

Örnek:

$4\,Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$

Yukarıdaki denkleme göre, 5 g Al'den 9,44 g Al_2O_3 elde edilmiştir. Tepkimenin yüzde verimini hesaplayınız.

1.3.7. Yüzde Hesaplamalar

Bir bileşik veya karışımın 100 biriminde bulunan her bir maddenin birimi olarak düşünülür. Yüzde hesaplamalar oran orantı yoluyla bulunabildiği gibi oran orantıdan çıkarılmış formül ile de hesaplanabilir.

1.3.7.1. Kütlece yüzde (% m)

Bir bileşik veya karışımın 100 gramında bulunan her bir maddenin kütlesi olarak düşünülür. Yüzde hesaplamalar oran orantı yoluyla bulunabildiği gibi oran orantıdan çıkarılmış formül ile de hesaplanabilir.

$$\text{X'in Kütlece yüzdesi}\,(\%\,m_X) = \frac{m_X}{m_T} \cdot 100$$

Örnek: Al_2S_3 bileşiğinde her bir elementin kütlece yüzdesini bulunuz (Al: 27, S: 32). **Çözüm:** $M_{Al_2S_3} : 2.27 + 3.32 : 150\ g.mol^{-1}$

1. yol

$$\%\,m_{Al} : \frac{2.27}{150}.100 : \%\,36\,Al \qquad \%\,m_S : \frac{3.32}{150}.100 : \%\,54\,S$$

2.yol

150 g Al_2S_3'te — 2.27 g Al varsa
100 g Al_2S_3'te — X g Al vardır

$$X : \frac{2.27}{150}.100 : \%\,36\ Al$$

150 g Al_2S_3'te — 3.32 g S varsa
100 g Al_2S_3'te — X g S vardır

$$X : \frac{3.32}{150}.100 : \%\,54\ S$$

Örnek: 3 mol su ve ve 5 mol etil alkol (C_2H_5OH) den oluşan bir karışımda etil alkolün kütlece yüzdesini bulunuz (C: 12, O: 16, H: 1).

Çözüm:

$$M_{H_2O} : 18\ g.\ mol^{-1}$$

$$M_{C_2H_5OH} : 46\ g.\ mol^{-1}$$

$$\%\,H_2O : \frac{3.18}{3.18+5.46}.100 : \%\,19$$

$$\%\,C_2H_5OH : \frac{5.46}{3.18+5.46}.100 : \%\,81$$

1.3.7.2. Molce yüzde (% n)

Bir bileşik veya karışımın 100 molünde bulunan her bir maddenin mol sayısı olarak düşünülür.

$$X'\text{in Molce yüzdesi}\,(\%\,n) = \frac{n_X}{n_T} \cdot 100$$

Örnek: $(NH_4)_2SO_4$ bileşiğinde hidrojenin mol-atom yüzdesini bulunuz.

Çözüm:

$$\%\,n_H : \frac{n_H}{n_T}.100 : \frac{8}{15}.100 : \%\,53{,}33$$

1.3.7.3. Hacimce yüzde (% V)

Bir bileşik veya karışımın 100 hacminde bulunan her bir maddenin hacmi sayısı olarak düşünülür.

$$X'\text{in Hacimce yüzdesi}\,(\%\,V) = \frac{V_X}{V_T} \cdot 100$$

Örnek: Aynı şartlarda 0,4 g He gazı ile 2,2 g C_3H_8 gazlı ideal pistonlu bir kapta karıştırılıyor. Karışımdaki He gazının hacimce yüzdesini bulunuz (He: 4, C: 12, H: 1).

Çözüm:

Aynı şartlarda hacim ile mol doğru orantılı olduğuna göre;

$$n_{He} : \frac{0,4}{4} : 0,1\,mol$$

$$n_{C_3H_8} : \frac{2,2}{44} : 0,05\,mol$$

$$\%_{V_{He}} : \frac{n_{He}}{n_T} .100 : \frac{0,1}{0,1+0,05} .100 : \%\,66,66$$

1.4. Formül Çeşitleri ve Formül Bulma

Bilindiği gibi bütün bileşikler formüllerle gösterilirler. Bir kimyasal bileşiğin hangi cins elementlerden oluştuğunu ve her bir elementten kaçar tane veya kaçar mol-atom içerdiğini gösteren simgeler topluluğuna formül denir. Bileşik formülleri ikiye ayrılır.

1.4.1. Basit Formül (Kaba formül)

Bir formülün en basit tam sayılarla ifade edilmesidir. Örneğin X_aY_b förmülündeki a ve b sayıları en basit tam sayı ise X_aY_b formülü basit formül olarak değerlendirilir. Basit formülden sadece bileşikteki elementlerin cinsleri ve atom sayıları oranı bulunabilir. Basit formülün bulunabilmesi için bileşikteki elementlerin birleşme oranları ve atom kütlelerinin bilinmesi gerekir. Bu verilerden bileşikteki her bir elementin mol-atom sayısı bulunarak en basit tam sayıya çevrilir.

Örnek:

Azot ile oksijenden oluşan bir bileşiğin analizinden 1,4 g azot ile 4 g oksijenin birleştiği tespit edildiğine göre bileşiğin basit formülünü bulunuz (N: 14, O: 16).

Çözüm:

$$n_N : \frac{1,4\ g}{14\ g.mol^{-1}} : 0,1\ mol\text{-}atom\ azot$$

$$n_O : \frac{4\ g}{16\ g.mol^{-1}} : 0,25\ mol\text{-}atom\ oksijen$$

Buradan $N_{0,1}O_{0,25}$ elde edilir. Daha sonra 0,1 ve 0,25 sayıları 20 ile çarpılarak en basit tam sayılı formül N_2O_5 olarak elde edilir.

Örnek:

C, H ve O'den oluşan bir bileşiğin analizinden kütlece % 40 C, % 6,66 H ve % 53,33 O'den oluştuğu tespit ediliyor. Buna göre bileşiğin basit formülünü bulunuz (C: 12, H : 1, O: 16).

Çözüm:

$$n_C : \frac{40\ g}{12\ g.mol^{-1}} : 3,33\ mol\text{-}atom$$

$$n_H : \frac{6,66\ g}{1\ g.mol^{-1}} : 6,66\ mol\text{-}atom$$

$$n_O : \frac{53,33\ g}{16\ g.mol^{-1}} : 3,33\ mol\text{-}atom$$

Buradan $C_{3,33}H_{6,66}O_{3,33}$ elde edilir. Bu değerler en küçük değer olan 3,33'e bölünerek en basit tam sayılı formülü CH_2O olarak elde edilir.

1.4.2. Gerçek Formül (Molekül formülü)

Gerçek formüller her bir bileşiğin tabiatta bulunuş şeklini ve gerçekte her bir elementten kaçar tane atom içerdiğini gösteren formüllerdir. Gerçek formüllerin bazıları aynı zamanda basit formül olabilir. Örneğin H_2O formülü hem basit hem de gerçek formüldür. Bazı bileşiklerin basit ve gerçek formülleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Bileşik	Gerçek formülü	Basit formülü
Su	H_2O	H_2O
Glukoz	$C_6H_{12}O_6$	CH_2O
Formaldehit	CH_2O	CH_2O
Etan	C_2H_6	CH_3

Gerçek formülün bulunabilmesi için basit formülünün ve bileşiğin molekül kütlesinin (1 molünün kütlesi) bilinmesi gerekir. Gerçek formülün molekül kütlesi ile basit formülün molekül kütlesi arasında (Basit formülün mol kütlesi).n= Gerçek formülün molekül kütlesi) Bağıntısı yazılabilir. Burada n bir katsayıdır.

Örnek:

Azot ile oksijenden oluşan bir bileşiğin analizinden 0,7 g azot ile 1,6 g oksijenin birleştiği ve molekül kütlesinin de 108 $g.mol^{-1}$ olduğu biliniyor. Buna göre bileşiğin gerçek formülünü bulunuz (N: 14, O: 16).

Çözüm:

$$n_N : \frac{0,7\ g}{14\ g.mol^{-1}} : 0,05\ mol\text{-}atom$$

$$n_O : \frac{1,6\ g}{16\ g.mol^{-1}} : 0,1\ mol\text{-}atom$$

Buna göre $N_{0,05}O_{0,1}$ elde edilir ve 20 ile çarpılırsa en basit tamsayılı formül NO_2 olarak elde edilir. (Basit formülün mol kütlesi).**n**: Gerçek formülün molekül kütlesi formülünden

(14+2.16).n : 92 buradan (46).n : 92, n= 2 elde edilir. n değeri yerine yazıldığında gerçek formül N_2O_4 olarak elde edilir.

1.4. Kaynaklar

1. Petrucci, R.H., Harwood, W.S., (1994), Genel Kimya, Prensipler ve Modern Uygulamalar (Çeviri Editörü: Tahsin Uyar), Ankara, Palme Yayıncılık, Altıncı Baskı.
2. Chang, R., Goldsby, K.A., (2014), Genel Kimya, (Çeviri Editörleri: Recai İnam ve Serpil Aksoy), Ankara, Palme Yayıncılık, On birinci baskıdan Çeviri.
3. Apaydın, S., Şimşek, A., (2014), Genel Kimya, Konya, Eğitim Yayınevi, Sekizinci Baskı.
4. Mcmuryy, J.E., Fay, R.C., (2020), Kimya, (Çeviri Editörü: Cavit Uyanık), İstanbul, Umut Matbacılık San. Tic. Ltd. Şti., Yedinci baskıdan Çeviri.
5. Tro, N.J., (2016), Genel Kimya, Moleküler Bir Yaklaşımla Kimyanın İlkeleri, (Çeviri Editörleri: Ekrem Köksal ve Adil Denizli), Ankara, Nobel Akademik yayıncılık Eğitim danışmanlık Tic. Ltd. Şti. Üçüncü basımdan Çeviri.
6. Atkins, P., Jones, L., (2013), Genel Kimya, İlkeler ve İç Yüzünü Kavrama (Çeviri Editörü: Ali Rehber Türker), Ankara, Palme Yayıncılık, Beşinci baskıdan Çeviri.
7. Sienko, M.J., Plane, R.A., (1983), Temel Kimya, (Çevirenler: Necla Gündüz, Turgut Gündüz, Celal Tüzün, Emsal Bulat, Saadet Üneri, Ayhan Zeren, Selmin Özgüner), Ankara, Savaş Yayınları, Dördüncü Baskı.
8. Aras K.A., Tunalı, K.A., (1987), Kimya, Temel Kavramlar, Ankara, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş. Beşinci Baskı.
9. Soydan, B., Saraç, A.S., (2004), Genel Üniversite Kimyası ve Modern Uygulamaları, İstanbul, Alfa Basım Yayım Dağıtım İnş. Tur. San. Ve Dış Tic. Ltd. Şti. Yedinci Baskı.
10. Morgil, İ., Yılmaz A., Yılmaz F., (2001), İleri Kimya, Ankara, S.H.Ç.E.K Basımevi.