

Doğa ve Mühendislik Bilimlerinde Güncel Tartışmalar

12

Editörler
FERİT KARGIN
SUNA KIZILYILDIRIM

BİDGE

BİDGE Yayınları

Doğa ve Mühendislik Bilimlerinde Güncel Tartışmalar 12

Editörler

Ferit KARGIN, Suna KIZILYILDIRIM

ISBN: 978-625-6488-19-9

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

1. Baskı

BİDGE Yayınları, 2023

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374

Yayın hakları © BİDGE Yayınları

www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayin@gmail.com

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya / Ankara



İçindekiler

<i>Ganoderma lucidum</i> (Reishi) İçin Yetiştirme Ortamının Standardizasyonu.....	5
Erbil KALMIŞ	5
Mehmet ATMACA.....	5
Dilek ŞEKER.....	5
Fatih KALYONCU.....	5
Kök-Ur Nematodlarına Karşı Kullanılan Doğal İçerikli Nematisitler	10
Gülşah YILDIZ DENİZ.....	10
<i>Oreochromis niloticus</i> solungaç ve kas dokularında kolesterol düzeyine Klorantraniliprol'ün etkisi	20
Hikmet Yeter ÇOĞUN	20
Ferit KARGIN	20
ABE Fermantasyonu ile Endüstriyel Biyobütanol Üretimi : Zorluklar, Gelişmeler ve Stratejiler	25
Nazlıhan TEKİN.....	25
Su Ürünleri İşleme Teknolojisindeki Mevzuatlar ve Gıda Güvenliği.....	42
Nermin KARATON KUZGUN.....	42
Hasan ALTUNTAŞ	42
<i>Galleria mellonella</i> (L.) (Lepidoptera: Pyralidae) Pupalarının Eşeyssel Yönden Bazı Biyolojik Parametrelerinin Karşılaştırılması.....	54
Ata ESKİN.....	54
Dijital Pataloji Alanında Derin Öğrenme Yaklaşımları	61
İsmail İŞERİ	61
Sodyum Dodesil Sülfat Poliakrilamid Jel Elektroföresi (Sds-Page) İle Proteinlerin Molekül Kütlelerinin İle Tayini	73
Mehmet ÇİFTÇİ	73
Pt ₆ _C Nano Atom Kümesinin Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile İncelenmesi	79
Ayşe DEMİRKİRAN	79
Malatya-İnönü Caddesi ve Yakın Çevresinin Mevcut Fiziksel Durumun İrdelenmesi	89
Filiz ATEŞ	89
Ahmet Salih GÜNAYDIN.....	89
Deri Sanayine Ekolojik Bir Bakış	103
Nuray Olcay IŞIK EMEKSİZ.....	103
Fazlı AKYÜZ	103
Dental Uygulamalarda Kullanılan Cocr Alaşımının Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi ..	117
İdris GÖKALP.....	117
Mertcan KIRAC	117
Egemen AVCU.....	117

Rıdvan YAMANOĞLU	117
Jeokimyasal Verilerin Değerlendirilmesinde Newpet Programının Kullanılması	127
Hüseyin SENDİR	127

***Ganoderma lucidum* (Reishi) İçin Yetişme Ortamının Standardizasyonu**

Erbil KALMIş
Mehmet ATMACA
Dilek şEKER
Fatih KALYONCU

Giriş

Tıbbi makrofunguslar arasında popülaritesi oldukça yüksek olan *Ganoderma lucidum* [(Curtis) P. Karst.], günümüzde kendisine ciddi bir ekonomik pazar oluşturmuştur. Çin hükümeti sağlık açısından tüketilmesi uygun görölen 1000’den fazla *Ganoderma* içeren ürüne sertifika vermiştir. Bunların içinde yoğurda, ekmeğe, aya ve çorbalara katılanlar mevcuttur (Hapuarachchi ve ark., 2018; Chen ve ark., 2016; De Silva ve ark., 2013). Bu ekonomik pazarı desteklemek adına, makrofungus üretim miktarı, üretici sayısı ve fungusun öğütölmesi, dilimlenmesi, kapsöl yapılması gibi sektörlerde faaliyet gösteren firma sayılarında da artış gözlenmektedir.

Günümüzde makrofungus üretim sistemleri, üretimde kullanılan ekipmanlar teknolojik gelişmelere bağlı olarak kendilerini yenilemekte, yeni ürünler piyasaya sürölmektedir. Ancak yeni sistemler insandan kaynaklanan hataları minimize etse de sisteme bilgi girişi yani organizmanın ihtiyaçlarının en iyi şekilde karşılanabilmesine yönelik çalışmalar yapılmak zorundadır (Zhang ve ark., 2016). Özellikle yeni kompost bileşimlerinin açığa çıkarılması, kültürel işlemlerde sulama, ışık dozları, üretim odalarına verilen hava miktarı gibi yeni verilerin elde edilmesi çok önemlidir. *Ganoderma lucidum* ile ilgili olarak; yaklaşık 20 yıl önce ayçiçeği atıkları ile başlayan kompost alışmaları (Gonzalez-Matute ve ark., 2002), zamanla değişik bitkisel atıkların, özellikle kızıl ağaç, akça ağaç, sal ağacı gibi farklı ağaç türlerinin yongalarının denenmesi ile devam etmiştir (Gurung ve ark., 2012). Bu alışmada; Agroma Mantarcılık tesislerinde, reishi olarak bilinen [*Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst.] makrofungus için yüksek verimlilik hedefli en uygun yetiştirme ortamının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Metot

Çalışmamızda ticari (Mycelia M9720) *Ganoderma lucidum* miselinden hazırlanan spawn kullanılmıştır. Spawn için taşıyıcı materyal olarak seçilen buğday taneleri 20 dk. kaynatılmış ve soğutulduktan sonra yaş ağırlıklarının %1’i oranında alçı ilave edilerek 0,5 kg’lık polipropilen torbalar içerisine alınmış ve 1210C’de 1 saat süre ile sterilize edilmişlerdir. Soğutulan buğday taneleri 10 mm çapındaki 5 adet aktif misel kaplı agar plağı ile aşılanarak 270C’de inkübasyona alınmış ve tüm buğday tanelerinin misel ile sarılması neticesinde spawn eldesi tamamlanmıştır (Kalyoncu ve ark. 2009). Denemelerde kullanılacak ana kompost materyali olarak meşe talaşı (%73), buğday kepeği (%25), alçı (%2) karışımı seçilmiştir. Bu temel karışım içine farklı oranlarda soya unu, pamuk tohumu küspesi, melas ve mısır unu ilavesi yapılmıştır. Kompost reçeteleri hazırlanırken meşe talaşı ve buğday kepeğinden oluşan temel substrata farklı miktarlarda denenecek malzemeler ilave edilmiştir (B Kodlu). İkinci denemede ise buğday kepeği miktarı yarıya indirilip kalan yarısı mısır unu ile tamamlanmış diğer katkı maddelerinin miktarı sabit tutulmuştur (BM Kodlu).

(B Kodlu)		(BM Kodlu)	
Meşe Talaşı	%73	Meşe Talaşı	%73
Buğday Kepeği	%25	Buğday Kepeği	%12.5+ %12.5 Mısır Unu
Alçı	%2	Alçı	%2

Yukarıda ki içeriklere dâhil olan malzemeler tartılmış ve mikserle alçı hariç olacak şekilde doldurulmuştur. Düşük devirli karıştırma yapılarak yaklaşık 1 saat boyunca nem seviyesi %70 olacak şekilde su ilavesiyle karıştırılmıştır. İstenen nem seviyesine geldiğinde su ilavesi kesilip alçı ilavesi yapılmış ve yarım saat karıştırmaya devam edilmiştir (Peksen ve Yakupoglu, 2009). Daha sonra pH ölçümü yapıp, kuru ağırlığı 660 gr olacak şekilde polipropilen torbalara substrat dolumu yapılmıştır.

Hazırlanan kompost materyali 2200 gr olacak şekilde (kuru madde miktarı 660 gr) polipropilen torbalara doldurulmuştur. Torbalar 121°C derecede 1 saat süre ile otoklavda sterilize edildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işlemini tamamlayan torbalara UV lambalı steril ortamda tüm torbalar eşit miktarda olacak şekilde inokülasyon aleti ile %3 spawn kullanılarak aşılanmıştır (Lakshmii, 2013). Aşılama işlemi tamamlandıktan sonra torbalar 23–24°C derecedeki inkübasyon odasında karanlık ortamda gelişmeye bırakılmıştır. Misel gelişimi sağlanan torbalar gün ışığı içeren seralara alınmış, oda nemi %80, oda sıcaklığı 23–24°C dereceye ayarlanmıştır. Denemelerimize ait ölçümlerimizde sağlıklı misel gelişimi sergileyen torbalarda miselin torbanın tamamını doldurma süresi ve ilk hasat süresi gün olarak ölçülmüştür. Kompostun biyolojik verimi (Biyolojik Etki Değeri) hasat edilen yaş mantar ağırlığının kompost kuru ağırlığına oranının 100 ile çarpılması ile yüzdesel olarak ifade edilmiştir (Kalyoncu ve Kalmış, 2016). Bu çalışmada yapılan tüm denemeler on tekrarlı olacak şekilde yapılmış ve sonuçların aritmetik ortalamaları alınmıştır. Elde edilen verilerin istatistiksel analizi IBM SPSS (29.0.0) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Ticari üretimde kullanılan meşe talaşı (%73), buğday kepeği (%25), alçı (%2) karışımı temel kompost materyali (kontrol) olarak seçilmiş, oda sıcaklığı misel gelişimi için 23–24°C dereceye ayarlanmıştır. Ticari üretimde kullanılan gün ışığı gören ve %80 nem içeren seralar şapka oluşumu için kullanılmıştır (Lisiecka ve ark., 2015). Misel gelişimi için 23–24°C derece optimum sıcaklık aralığıdır, daha düşük olması misel gelişimi yavaşlamakta, daha yüksek olması halinde ise misel bir miktar hızlı gelişim sergilese de oluşan misel deformasyonlarından dolayı ürün miktarı azalmaktadır (Gurung ve ark., 2012). Şapka oluşumu esnasında sıcaklığın 20–22°C derece olması gelişmeyi yavaşlatmaktadır fakat şapka daha küt bir yapıda, yumru şeklinde ve açık renkli olmaktadır. Misel gelişiminde olduğu gibi sıcaklık 25–30°C derece olması halinde büyüme hızlı olmakta, ancak şapka kalitesinde ciddi düşüşler gözlenmektedir (Khajuria ve Batra, 2014). Çalışmamızda hem misel gelişimi hem de şapka oluşumu esnasında oda ve sera sıcaklıklarını 23–24°C derecede, şapka oluşumu esnasında nemi %80 seviyesinde tutulmuştur (Postemsky ve ark., 2016). Şapka oluşumu için uzun gün periyodunda (Nisan-Haziran) gün ışığından faydalanılmıştır. Bu şekilde yapılan fiziki uygulamaların ürün verimi ve kalitesi üzerine olumsuz etkisi tespit edilmemiştir.

Çalışmamızda kullanılan farklı kompost materyallerinde organizmanın misel gelişimi, ilk hasat, ortalama hasat verimi ve biyolojik verim değerlerini içeren bulgular Çizelge 2’de verilmiştir. Soya ununun kullanıldığı BS ve BMS denemelerinde; 50 gr soya unu ilavesi, misellerin torbayı sarma hızı ve ilk hasat günü üzerine pozitif etki göstermiştir. Ancak aynı etki ortalama verim değerlerinde gözlenmemiştir. Bu durumun nedeni mısır unu ve soya ununun

birlikte kullanılmasının kompostun karbon/azot seviyesini arttırmış olması olarak gösterilebilir. Ortalama verim olarak en yüksek değer 218 gr olarak 40 gr soya unu ilave edilen BMS-4 kodlu komposttan alınmıştır.

Pamuk tohumu küspesinin kullanıldığı BP ve BMP denemelerinde; en anlamlı sonuç BP-4 / BMP-4 denemesinden elde edilmiştir. Bu deneme setinde misellerin kompostu sarma süresi sırasıyla 55 / 52 gün ve ortalama verim ise 180 / 202 gram olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar 40 gr soya unu kullanılan deneme seti ile karşılaştırıldığında kompostu sarma ve ilk hasat günlerinin daha hızlı olmasına karşın ortalama verimin daha düşük olduğu görülmektedir.

Melas ile yapılan denemelerde ise ortalamada diğer katkı maddelerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ancak ortalama verim olarak BM-5 kodlu komposttan alınan 188 gr'lık değer soya unu ve pamuk tohumu küspesinin gerisinde kalmıştır. Fakat denemelerde kullanılan katkı maddelerinin tüm veriler açısından olumlu etkisi olduğu kontrolden elde edilen veriler ile mukayese edildiğinde açıkça görülmektedir. Kuru kompost ağırlığı (660 gr) üzerinden 60-70 gr'lık bir ürün artışı, kilogram bazında yaklaşık 100 gr'lık bir artış olarak değerlendirilebilir. Çalışmamızda elde edilen miselin kompostu sarma süresi ile biyolojik verimlilik değerleri arasındaki korelasyon düzeyini anlamak için yapılan istatistiksel analiz sonucunda biyolojik verimliliğin %14,6 oranında miselin kompostu sarma süresine bağlı olduğu anlaşılmıştır (Çizelge 1). Çizelge 2'de ise bu iki değişken arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

Tablo 1: Miselin kompostu sarma süresi ile biyolojik verimlilik arasındaki korelasyon

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,382 ^a	,146	,117	2,26687
a. Predictors: (Constant), SarmaGün				

Tablo 2: Miselin kompostu sarma süresi ile biyolojik verimlilik arasındaki istatistiksel ilişki

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	25,510	1	25,510	4,964	,034 ^b
	Residual	149,023	29	5,139		
	Total	174,533	30			
a. Bağımlı Değişken: Biyo.Verimlilik						
b. Predictors: (Constant), SarmaGün						

Meşe talaşının buğday kepeği ile kullanıldığı bir denemede 1 kg kompost için 65 gr Mısır kepeği kullanıldığında ise 68 gr ürün alındığı rapor edilmiştir (Erkel, 2009). Meşe talaşı ve kepeğin 4:1 oranında katıldığı bu denemeden 1 kg için 68 gr ürün alınması, bizim kontrol denememizden elde ettiğimiz yaklaşık 2 kg komposttan 148 gr ürün ile örtüşmektedir.

Fungal gelişimi hızlandıran, verim üzerine olumlu etki gösteren mısır unu, soya unu, pamuk tohumu küspesi ve melas gibi katkı maddeleri üreticilerin maliyet açısından tercih yapabilecekleri maddelerdir. Ancak karbon/azot oranlarındaki değişimler ve katkı maddelerinin misel gelişimi esnasında kompostun pH değişimi üzerine etkileri ile ilgili çalışmalar yapılarak

Ganoderma lucidum için verimi yüksek kompost eldesine yönelik araştırmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

KAYNAKÇA

- Chen, R.Y., Kang, J. & Du, G.H. (2016). Construction of the quality control system of *Ganoderma* products. *Edible and medicinal mushrooms*, 24 (6): 339-344.
- De Silva, D.D., Rapior, S., Sudarman, E., Stadler, M., Jianchu, X., S. Aisyah, A. & Kevin D. H. (2013). Bioactive metabolites from macrofungi: ethnopharmacology, biological activities and chemistry. *Fungal Diversity*, 62: 1-40.
- Erkel, I.E. (2009). The effect of different substrate mediums on yield of *Ganoderma lucidum* (Fr.) Karst. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7: 841-844.
- Gonzalez-Matute, R., Figlas, D., Devalis, R., Delmastro, S. & Curvetto, N. (2002). Sunflower seed hulls as a main nutrient source for cultivating *Ganoderma lucidum*. *Micologia Aplicada International*, 14 (2): 1-6.
- Gurung, O.K., Budathoki, U. & Parajuli, G. (2012). Effect of different substrates on the production of *Ganoderma lucidum* (Curt.:Fr.) Karst. *On Nature*, 10: 191-198.
- Hapuarachchi, K.K., Elkhateeb, W.A., Karunarathna, S.C., Cheng, C.R., Bandara, A.R., Kakumyan, P., Hyde, K.D., Daba, G.M. & Wen, T.C. (2018). Current status of global *Ganoderma* cultivation, products, industry an market. *Mycosphere*, 9 (5): 1025-1052.
- Kalyoncu, F., Kalmış, E. & Atmaca, A. (2009). *Pleurotus eryngii* (DC.) Gillet makrofungusunda farklı hibrid bireylerin spawn sarma sürelerinin belirlenmesi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5 (1): 39-44.
- Kalyoncu, F. & Kalmış, E. (2016). Yetiştirme ortamına *Capsicum annuum* atığı ilavesinin *Pleurotus djamor*'un selenyum düzeyine etkisi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11 (2):107-110.
- Khajuria, R. & Batra, P. (2014). Supplementation of nitrogen source in wheat straw for improving cellulolytic potential of *Ganoderma lucidum*. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 5: 90-99.
- Lakshmii, S.S. (2013). In vivo utilization of seafood processing wastes for cultivation of the medicinal mushroom (*Ganoderma lucidum*) using agro-industrial waste. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 6 (4): 51-54.
- Lisiecka, J., Rogalski, J., Sobieralski, K., Siwulski, M., Sokol, S. & Ohga, S. (2015). Mycelium growth and biological efficiency of *Ganoderma lucidum* on substrate supplemented with different organic additives. *J. Fac. Agr. Kyushu. Univ.*, 60 (2): 303-308.
- Peksen, A. & Yakupoglu, G. (2009). Tea waste as a supplement fort he cultivation of *Ganoderma lucidum*. *World Journal of Microbiology Biotechnology*, 25: 611-618.
- Postemsky, P.D., Marinangeli, P.A. & Curvetto, N.R. (2016). Recycling of residual substrate from *Ganoderma lucidum* mushroom cultivation as biodegradable containers for horticultural seedlings. *Scienta Horticulturae*, 201: 329-337.
- <http://www.agromantar.com/mantarlar/reishiuretimi.html>
- Zhang, J., Meng, G., Zhai, G., Yang, Y., Zhao, H. & Jia, L. (2016). Extraction, characterization and antioxidant activity of polysaccharides of spent mushroom compost of *Ganoderma lucidum*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82: 432-439.

Kök-Ur Nematodlarına Karşı Kullanılan Doğal İçerikli Nematisitler

Gülşah YILDIZ DENİZ¹

Giriş

Kök-ur nematodları, Meloidogyne cinsinin fitoparazitik yuvarlak kurtlarıdır (Nguyen & ark., 2018). Bu cins, hemen hemen her kültür bitkisine bulaşan ve zarar veren birkaç türü içerir (Jang & ark., 2016). Ülkemizde Marmara, Akdeniz, Ege ve Karadeniz bölgelerimizde yaygın olarak bulunan *Meloidogyne incognita* (Kofoed & White, 1919)'nın neden olduğu hasar, özellikle kabakgiller ve solanlı bitkilerde çok ciddidir. Ayrıca, kök-ur nematodlarının aralarında sebze, süs bitkileri ve meyveleri kapsayan 2000'den fazla konukçusu vardır. Nematodlar bitkilerin köklerine saldırarak fonksiyonlarını bozar, su ve besin alımını engellerler. Bitkilerde bodurluk, köklerde ur oluşumu, gövdede incelmeye, yapraklarda sarılık, yaprak sayısı ve büyüklüğünün, meyve iriliği ve ağırlığının azalmasına neden olarak önemli verim kayıplarına yol açarlar. Nematodların kontrolü genellikle toprak fumigasyonu ile olmasına rağmen, toprak ekosistemlerinin bozulması, yeniden ortaya çıkan salgınlar ve fumigantların insanlar ve hayvanlar üzerindeki toksisitesi ciddi endişeler haline gelmiştir. Daha az çevresel yük taşıyan yeni ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi, tarım ve çevre topluluklarında ihtiyaç haline gelmiştir. Yukarıda bahsedilen olumsuzluklar bizi kök-ur nematodlarının kontrolünün nasıl yapıldığını araştırmaya ve olası doğal nematisit varlığını literatür taraması ile ortaya koymaya yönlendirmiştir.

Doğayla uyumlu, diğer canlı ve bitkiler üzerinde zararlı etkisi nadiren daha az olan yeni nematisit arayışı; bilim adamlarını doğal bileşik kullanımına yönlendirse de hali hazırda kullanılan nematisitlerin büyük çoğunluğu kimyasal içeriklidir. Mevcut çalışmanın öncelikli amacı, ülkemizde sıklıkla görülen ve kültür bitkilerinde ciddi ürün kayıplarına neden olan bir nematod türleri, üzerine olumsuz etkileri güvenilir ve geçerli metotlarla çalışılmış, yeni bitki koruma ürünlerini araştırmaktır. Bu araştırmada planlanan verilere ulaşılabılırsa, ülkemiz için büyük bir sorun olan bitki zararlılarına karşı alternatif yeni yöntemlerle, ürün verim ve kalitesine, ayrıca ülke ekonomisine katkıda bulunulabilmek için ilk adım atılmış olacaktır.

Kök-ur nematodları

Nematodlar, tüm ekosistemlerde yaşayan ökaryotik hücre yapısına sahip canlı grubudur; bir milyon kadar kozmopolit türün var olduğu düşünülmektedir (Mitrev & ark., 2005). Kök-ur nematodları, dünyanın her yerine dağılmış, 3000'den fazla mahsule saldıran, her yıl dünya mahsullerinde 100 milyar dolardan fazla kayba neden olan ve sürdürülebilir tarımsal kalkınma için büyük bir tehdit oluşturan, en kötü şöhrete sahip zorunlu bitki parazitleridir (Jones & ark., 2013). Bu bitki zararlıları, kök vasküler sistemini hedeflediğinden, konakçı besin yoksunluğuna ve kusurlu su taşınmasına neden olarak toprak üstü büyüme bodurluğu, solma, kloroz ve mahsul veriminin düşmesine neden olurlar.

Bu literatür çalışmasının genel amacı ülkemizde kültür bitkilerinde ürün ve kalite kaybına neden olan bitki zararlılarına karşı, doğa ile uyumlu, yüksek öldürücü etkiye sahip ve daha

¹ Atatürk Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü Erzurum/ Türkiye

düşük maliyetli nematositleri araştırmaktır. Kök-ur nematodları, Meloidogyne cinsine ait fitoparazitlerdir (Nguyen & ark., 2018) ve hemen hemen her bahçecilik ve tarımsal mahsulü enfekte eden ve onlara zarar veren türleri içeren bu cinsin en şiddetli parazitleri; *Meloidogyne incognita*, *M. javanica*, *M. arenaria* ve *M. hapla* türleridir. Bu türlerden dünyada ve özellikle ülkemizde en yaygın olanı *M. incognita*’dır (Calderon-Urrea & ark., 2016).

En önemli konukçuları arasında domates, patlıcan, fasulye, hıyar, patates, şekerpancarı, pamuk, tütün, biber, havuç, ıspanak gibi sebzeler ve muz, şeftali, erik, incir, dut gibi çok yıllık meyveler yer almaktadır (Whitehead, 1998). Dünyada tarım alanı olarak kullanılan toprakların % 52’sinin kök-ur nematodları ile bulaşık olduğu bilinmektedir. Yumurtadan çıkan larvaların kök dokusuna girerek korteks bölgesinde beslenmeleri sonucu, köklerde larva sayısına bağlı olarak değişen büyüklüklerde, gallerin oluşmasına sebep olurlar. Köklerde meydana gelen bu galler, cinse ismini de veren en tipik zarar şekilleridir. Toprak üstü belirtileri, birçok hastalık etmeni ve bitki besin maddesi eksikliklerine benzediği halde, toprak altında sebep oldukları irili-ufaklı galler ile kolayca tanınırlar. Bu açıdan diğer nematodlar içinde en fazla tanınan ve üzerinde çalışılan türlerdir (Trudgill & Blok, 2001). Bitki paraziti olarak yaşayan nematodların, kurak ve sıcak yaz mevsiminde, 3 ay boyunca konukçu bitkiler olmadan toprakta hayatta kaldığını bildiren çalışmalarda mevcuttur (Oka, 2019). Nematod ile kontamine olmuş bitkilerin toprak üstü aksamında şiddetli yaprak klorozları ile birlikte bitkide gelişme geriliği ve solgunluk da görülür. Bitkide oluşan zarar oranı, nematod yoğunluğu ve bitkinin duyarlılığına bağlı olarak değişmektedir. Kök-ur nematodlarının doğrudan zararları yanında, fungal ve bakteriyel hastalıklara karşı bitkiyi hazırlamaları ve köke girerken açtıkları yerlerden mikroorganizmaların girişine imkan sağlamaları da dolaylı zararları olarak ortaya çıkmaktadır (Stirling, 1991). Nematosit etkinliği, nematod türleri, gelişim aşaması ve toprak sıcaklığı, nem oranı, organik madde içeriği gibi çevresel koşullar dahil olmak üzere çeşitli faktörlerden etkilenir (Smelt & ark., 1992). *Meloidogyne spp.*’nin hayatta kalma stratejileri ekin hasadı sonrası kurak-yarı kurak bölgelerde çalışılmamıştır; bununla birlikte, toprağın yüksek sıcaklık ve düşük su içeriği, onların hayatta kalmasını etkileyen önemli faktörler gibi görünmektedir (Evans & Perry 2009). Nematodların fizyolojik durumunun nematosit etkinliğini nasıl etkilediği hakkında çok az şey bilinmektedir. Organofosfatlar ve karbamatlar gibi eski nematisitlerin "nematisidal" olmaktan ziyade "nematostatik" olmaları nedeniyle çok etkili olmadıkları da tespit edilmiştir (Wright & ark., 1980). Ayrıca mevcut nematositlere karşı nematodlar tarafından geliştirilen direnç nematosit etkinliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Kök-ur nematodlarını yok etmek için çeşitli yöntemler tasarlanmıştır (Baidoo & ark., 2017). Ayrıca, çok sayıda onaylanmış sentetik organofosfat nematisitler kültür bitkilerini korumak amacıyla tekrar tekrar kullanılmaktadır (Qiao & ark., 2012). Fakat, son zamanlarda yapılan bir çalışma, serada toplanan nematodlarda *M. incognita*’nın fosthiazate dirençli fenotiplerinin ortaya çıktığını da göstermiştir (Huang & ark., 2016). Bununla birlikte, bu biyolojik ajanlar, ekonomik olarak tarıma bağımlı olan gelişmemiş ve bazı gelişmekte olan ülkelerdeki agronomistler tarafından erişilemeyecek kadar pahalıdır. Bu nedenle, uygun maliyetli nematisitlere olan ihtiyaç artmaktadır.

Ayrıca bitkileri enfekte eden nematod türleri de önemlidir. Bu bitki paraziti nematodlar büyük mahsul kayıplarına neden olur ve gıda güvenliği için bir tehdittir. Nematositler olarak adlandırılan kimyasallar, mahsulleri istiladan korumak için kullanılır. *C. elegans*, bugüne kadar oldukça sınırlı bir şekilde de olsa, bu nematodları kontrol etme mekanizmaları hakkında fikir vermek için kullanılmıştır (Costa & ark., 2009).

Kimyasal içerikli nematisitler

Dünyada ve Türkiye’de tarımsal üretimde verimi arttırabilmek amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Yürütülen bu çalışmaların amacı verimi yüksek çeşitlerin daha iyi tekniklerle

yetiştirilmesi sonucunda birim alandan alınacak ürün miktarını arttırmak ve ayrıca, ekonomik kayıplara neden olan bitki hastalık ve zararlılarıyla mücadele etmektir. Bu mücadele içinde, bulunduğu tarım alanlarında ekonomik kayıplara neden olan kök-ur nematodları (*Meloidogyne* spp.) ile savaş önemli bir yer tutmaktadır. Kök-ur nematodlarının neden olduğu verim kayıpları, popülasyon yoğunluğuna ve bitki çeşidine göre değişmekte olup, bu oran sebzelerde genel olarak % 15-85'dir. *Meloidogyne* spp.'nin, domateslerde % 42-54, patlıcanlarda % 30-60 ve kavunlarda % 18-33, sera koşullarında yetiştirilen hıyarda ise % 16-47 oranlarında ürün kaybına neden olduğu bildirilmektedir (Netscher & Sikora, 1990). Yoğun tarım yapılan yerlerde kök-ur nematodu ile bilinçli mücadele için, yöredeki hakim ve mevcut türlerin tespit edilmesi, uygun mücadele programlarının belirlenmesi ciddi önem taşımaktadır. Bu çalışma ile ülkemizde sıhhi ve ekonomik bir problem haline gelen kök-ur hastalığı için etkin bir nematosit araştırılarak literatüre önemli katkı sağlanmıştır.

Dünya çapında çok ciddi nematodlar olan kök-ur nematodları *Meloidogyne* spp.'nin konukçu bitkiler olmadan toprakta aylarca ve hatta yıllarca yaşayabildiği bildirilmektedir (Martin, 1967). Yumurtaları bitki köklerine yerleşen nematodların ergin larvaları (L2) soğuk havalarda donmaktan korunmak için toprağın derinliklerine göç ederler (Wesemael & Moens, 2008). Bu canlıların vücutları koruyucu bir kitin tabaka ile örtülüdür.

Bilindiği gibi tatlı sularda, dip çamurlarda ya da denizlerde yaşayan bu solucanlar insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde birçok hastalığa neden olurlar. Bitkilerde beslenme bozukluğuna, kalite ve ürün kaybına ve hatta ölüme yol açabilen, bu parazitlerle doğal yöntemlerle etkin mücadele kültür bitkisi üretiminde önemli rol oynamaktadır. Parazitik solucanların prevalansına rağmen, antelmintik ilaç keşfi, ilaç endüstrisinin çok çalışılmamış konularındandır. Bunun basit nedeni, bu tropikal hastalıklardan en çok muzdarip olan ulusların ilaç keşfine yatırım yapmak için yeterli paraya sahip olmamalarıdır. Nematodlarla etkin mücadeleyi sağlayan doğal bir bileşenin olmayışı araştırmacıları bu konuda yeni ve daha etkili nematosit madde arayışına zorlamaktadır. Nitekim bazı nematositlere karşı direnç geliştirilmesi ve çevreye verdikleri zarar göz önüne alındığında, kimyasal içerikli nematositlerin uygulanabilirliği ile ilgili ciddi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Tedavi uygulanacak olan bitkiler göz önüne alındığında yan tesiri fazla olmayan maddeler kullanılmalıdır. Doğal ürünler, Kök-ur hastalığı için yeni tedavi seçeneklerinin belirlenmesi ve geliştirilmesi açısından değerli bir kaynaktır.

Çoğu nematositte ki kimyasal yan çözümlerlerin bulunmayışı, doğal ürünlerle tedaviyi daha da önemli kılmaktadır. Bu kimyasal olmayan, yan tesiri az ve nematosidal etkisi yüksek olan madde arayışı, araştırmacıları doğa ile bir bütün oluşturabilecek, bitki kökündeki hasarı giderebilecek ve aynı zamanda çevreye de zararının az olduğunun düşünüldüğü bileşenlere yönlendirmiştir. Bu amaçla, bu çalışmada öncelikle doğal içerikli nemasitlerden bahsedilecektir. Yapılan literatür taramalarında ilk aşamada bitki parazitlerinden özellikle nematodlarla ilgili in vivo çalışmaların yetersizliği tespit edilmiştir.

Nematodları kontrol altında tutmak için ürün rotasyonu, güneşe maruz bırakma, nadas, ekim zamanının değiştirilmesi, ekimden önce toprağın dezenfekte edilmesi, dirençli ürün çeşitlerinin yetiştirilmesi, yeni ürün yetiştirme modelleri ve nematod baskılayıcı toprak değişiklikleri gibi kimyasal olmayan stratejiler geleneksel yöntemler adı altında uygulanmaktadır ve maliyetleri de oldukça düşüktür. Fakat, kimyasal olmayan stratejiler kimyasal kontrolden daha az etkilidir. Bu nedenle, nematod tehlikelerinin kapsamlı yönetiminde mevcut nematisitlerle birleştirilen kimyasal olmayan stratejiler kullanılabilir (Ntalli & Caboni, 2012). Ancak gıda güvenliği ve çevre koruma gerekliliklerinin artmasıyla birlikte, yüksek derecede toksik olan nematisitler artık modern tarım için uygun değildir. Örneğin metil bromür ve dibromokloropropan yasaklanmıştır (Kumari, 2017).

Diğer bir kimyasal nematisit olan fosthiazate oldukça toksiktir ve hedef olmayan canlılarda oksidatif strese neden olur (Liu & ark., 2023). İvermektin, doramektin, abamektin, eprinomektin, emamektin benzoat ve selamektin, hem ektoparazitlere hem de endoparazitlere karşı savaşmak için çoğunlukla hayvancılıkta yaygın olarak kullanılan avermektinler arasında yer alır ve benzer kimyasal özellikleri paylaşırlar. %80 ila 98'inin dışkıda metabolize edilmeden vücudu terk ettiği ve dolayısıyla toprağa ulaştığı tahmin edilen avermektin kontaminasyonuna ilişkin endişeler artıyor ve araştırmacılar, bitkiler ve toprak omurgasızları gibi hedef olmayan organizmalar üzerindeki etkileri tahmin etmeye odaklanıyor. Uzun süreli tekrarlanan kullanımları nematod direncinin artmasına neden olan avermektinler, nematod yönetiminin zorluğunu daha da artırdı (Souza & Guimarães, 2022). Biyolojik ve doğal ürün nematisitler büyük ilgi görmesine rağmen, kimyasal nematisitler hala nematodlarla mücadelede etkili araçlardan biridir ve gelecekte de büyük bir pazar payına sahip olmaya devam edeceği tahmin ediliyor.

Bu derleme, nematisitlerin çevre üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için hedef dışı organizmalar üzerindeki toksisitesine ilişkin güncellenmiş verileri derlemeyi ve tartışmayı da amaçladı.

Nematisitlerin zararları değerlendirilirken, canlılar tarafından metabolize edilme oranlarına, hedef olmayan canlılar üzerindeki etkilerine, bitkiler üzerindeki etkilerine bakılıp sonuca karar verilmelidir. Bitkiler, çimlenme, büyüme ve genetik materyaldeki değişiklikler gibi çeşitli parametrelerin değerlendirilmesine olanak tanıyan özelliklere sahip olduklarından, topraktaki toksik maddelerin tespiti için mükemmel biyoindikatörler olarak kabul edilir. Ayrıca besin zincirinde önemli bir rol oynarlar, laboratuvarında kullanımı ve bakımı kolaydır, ucuzdurlar ve etik açıdan herhangi bir çelişki yaratmazlar. Çalışmalar ayrıca bitkilerle elde edilen sonuçların hayvan testlerine benzer olduğunu ve bazı durumlarda bitkilerin daha duyarlı olabileceğini göstermiştir (Minissi ve Lombi, 1997).

Vokřál ve arkadaşlarının bitkiler üzerine yaptığı bir çalışmada, 50 ve 500 nM konsantrasyonlarda avermentin uygulanmasında *Sinapis alba* kök büyümesinde belirgin bir düşüş olduğu fakat bitki çimlenmesinin etkilenmediğini bildirmiştir (Vokřál & ark. 2019). Yine aynı çalışma sonucuna göre en düşük konsantrasyon büyümeyi %20 oranında, en yüksek konsantrasyon ise büyümeyi %24 oranında engellemiştir.

Başka bir nematisit olan karbofuran, tarım, ormancılık ve endüstriyel uygulamalarda böcek ilacı, nematisit ve akarisit olarak kullanılan oldukça toksik bir kimyasaldır (Gupta ve diğerleri, 2018 ; Khan ve diğerleri, 2021; Lv ve diğerleri, 2022). Topraklarda karbofuran adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, kil ve organik karbon içeriklerinin türüne göre belirlenir, ancak karbofuran, topraktaki yüksek çözünürlüğü ve yüksek hareketliliği nedeniyle pestisit akışından yeraltı suyunu kolayca kirletebilir (Bermudez-Couso & ark., 2011). Karbofuran akışı aynı zamanda tatlı su algleri ve balıkları üzerinde akut toksik etkilere neden olduğundan çevreye de zarar verebilir (Anton & ark., 1993). Karbofuran pestisit topraktaki mikroorganizmalar üzerinde de farklı etkileri olabilir. Bazı pestisitler mikroorganizmaların büyümesini etkiler, ancak bazıları baskılayıcı aktivite gösterir veya mikroorganizmalar üzerinde hiçbir etki göstermez (Lo, 2010). Karbofuran bir kolinesteraz inhibitörü olarak işlev görür, böylece merkezi ve periferik sinir sistemindeki ACh seviyelerini artırır. ACh, gözenekler (nikotinik reseptörler) yoluyla hücre zarı geçirgenliğini etkileyebilir (Ringvold ve Reubsæet, 2016). Karbofuran alımının komaya, akut solunum sıkıntısı sendromundan (ARDS) kaynaklanan solunum yetmezliğine ve sinir sistemindeki artan ACh seviyelerinden kortikal körlüğe neden olduğu bilinmektedir (Baban & ark., 1998).

Nematisidal aktivite gösteren doğal bileşikler

Tarım kimyası endüstrisi, optimum etkinlik, sahada daha düşük uygulama oranları, artan seçicilik, çevresel güvenlik ve daha iyi ekonomik uygulanabilirlik konularda iddialı hedeflere sahip ürünler geliştirmek için sürekli olarak yeni pestisitler arıyor. Bu bağlamda, esansiyel yağlar çok sayıda çalışılmış, antifungal, böcek öldürücü veya nematisidal aktiviteleri nedeniyle güçlü biyopestisit potansiyelleri tanımlamıştır (Andrés & ark., 2012; Arraiza & ark., 2018; Isman, 2019; Raveau, Fontaine & Sahraoui, 2020).

Pasteuria spp., *Bacillus spp.*, *Pseudomonas spp.*, gibi çok sayıda biyokontrol bakterisi fitoparazitik nematodları kontrol etmek için sürdürülebilir alternatifler olarak önerilmiştir (Siddiqui & Mahmood, 1999; Li & ark., 2015; Colagiero, Rosso & Ciancio, 2018; Xiang, Lawrence & Donald, 2018). *Pasteuria penetrans*'ın bitki paraziti nematodları, özellikle *Meloidogyne* türlerinde doğrudan parazit olabildiği yaygın olarak bildirilmiştir (Chen & ark., 1996; Kokalis-Burelle, 2015). 2,4-diasetilfloroglusinol (2,4-DAPG) gibi *Pseudomonas* floresanlarından elde edilen metabolik yan ürünler, kist nematod yavrularını öldürmede etkili bulunmuştur (Cronin & ark., 1997; Siddiqui & Shahid Shaukat 2003). *Bacillus nematocida*, *Panagrellus redivius*'a ve *Bursaphelenchus xylophilus*'a karşı nematisidal aktiviteye sahiptir (Niu & ark., 2005; Niu & ark., 2010). Nematod enfeksiyonu sırasında kritik öneme sahip olan hücre dışı bakteriyel enzimler, nematodların kütikülünü hızla ayrıştırır (Niu & ark., 2006). Ayrıca, *Bacillus thuringiensis*, ürettiği Cry proteini ile nematodlara ve böceklerle karşı spesifik toksik aktivite gösterir (Bravo & ark., 2012). Ek olarak, indüklenmiş sistemik direnç (ISR), bitki büyümesini teşvik eden rizobakteriler (PGPR) tarafından tetiklenir (Reitz & ark., 2000; Xia & ark., 2019). *Aspergillus niger*'den elde edilen oksalik asitin, nematisit olarak değerlendirildiği bir çalışmada, oksalik asitin kimyasal içerikli bir nematisit olan Sunchungtan'dan daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Jang & ark., 2016).

Benzer şekilde, *Ailanthus altissima* (Cennet ağacı)'nın nematisidal aktivitesinin çalışıldığı bir araştırmada (E,E)-2,4-dekadienal, (E)-2-ondalık, (E)-2-ondalık, onaltılık, nonanal ve furfural, bileşenleri en belirgin nematisidal aktiviteyi sergilemişlerdir (Caboni & ark., 2012). Timolun farklı dozlarının (50,100, 150 mg/kg) benzaldehit ile kombinasyon halinde toprağa verildiği çalışmada, Soler-Serratos ve arkadaşları *M. arenaria*'nın ilk ve nihai toprak popülasyonlarının baskılanmasında bu kombinasyonun sinerjik etkilerinin gözlemlendiğini bildirmişlerdir (Soler-Serratos & ark., 1996).

Alkaloidler bakımından zengin olan *Tithonia diversifolia*, *M. incognita*'nın yumurtadan çıkmasını baskılar. Sera deneylerinde yer elması (*Discoria rotundata*) üzerinde 30 ton/ha oranında *Tithonia* uygulaması, *M. incognita* (5000 yumurta/bitki) üremesini, yumurta ve yavru sayısını ve safralamayı önemli ölçüde baskılamıştır (Odeyemi & Adewale, 2011). Ticari olarak temin edilebilen 1,2-Dehidropirolizidin alkaloidleri içeren bitkiler *Ageratum houstonianum*, *Borago officinalis*, *Senecio bicolor* ve *Symphytum officinalis* ile yapılan saksı deneylerinde, nematodların yavru gelişiminin *A. houstonianum* ve *S. bicolor*'da tamamen bastırıldığı gösterilmiştir (Thoden, Boppré & Hallmann, 2009).

Acacia gummiifera, *Ceratonia siliqua*, *Ononis natrix*, *Tagetes patula* ve *Peganum harmala*, doğrudan in vitro testte kullanılan sulu ekstraktları aracılığıyla nematisidal etkileri açısından değerlendirildiğinde nematisidal etki %67 ile %95 arasında değişmiştir. *P. harmala*, ticari nematisitinkine (Vydate, a.i. oksamil) benzer bir etkiye sahipken, bu türün fitokimyasal analizi, bu bitkinin alkaloidler açısından zengin olduğunu ortaya koymuştur. *A. gummiifera* ve *T. patula* özleri %84 ve %82'lik yüksek bir nematisidal etki sergiledi ve önemli konsantrasyonlarda flavonoid içerdikleri bulunmuştur. *O. natrix* ve *C. siliqua* ekstresi, sırasıyla %67 ve %71 mortalite ile *Meloidogyne spp.*'ye karşı nematisidal bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir (El Allagui & ark., 2007). Soya fasulyesinin köklerine uygulanan 100mg/kg

benzaldehit, *M. arenaria*'nın ilk ve son toprak popölasyonlarının baskılanmasında sinerjik etkiler göstermiştir (Soler-Serratos & ark., 1996).

Brassica juncea, *B. napus* ve *Sinapis alba*, *Pratylenchus penetrans* ve *M. incognita* ikinci aşama gençlerinde nematod baskılayıcı yetenekler sergilediği bulunmuştur (Zasada, Meyer & Morra, 2009).

Çok çalışılan biyopestisitlerden biri de azadirachtin'dir. Tarımsal zararlılara ve patojenlere karşı çok çeşitli biyolojik aktiviteler sergiler (Veitch, Boyer & Ley, 2008). Fakat, azadirachtin yüksek konsantrasyonlarda nematisidal etki gösterdiğinden tarlada nematod kontrolü için önerilen doz yeterli kontrol sağlamamaktadır. *Melia azedarach* L., Çin üzümü olarak da bilinen Meliaceae familyasına ait bir bitki türüdür ve *M. incognita* istilasına uğramış toprağa toz olarak dahil edildiğinde güçlü biyofumigant özellikler gösterir (Sarais & ark. 2010).

Küresel nematod salgınları sık görülür. Nematosis pazarı büyüyor. Geleneksel nematisitler artan kısıtlamalarla karşı karşıyadır. Düşük toksisiteli alternatiflerin bulunması acildir. Bununla birlikte, yalnızca deneyime güvenmekle kalmayıp, aynı zamanda bilgisayar destekli ilaç tasarımından ve hedef tasarımına dayalı nematisitlerin rasyonel tasarımından da tam olarak yararlanmalıyız.

KAYNAKÇA

- Andrés, MF. González-Coloma, A. Sanz, J. Burillo, J. Sainz, P. (2012). Nematicidal activity of essential oils: A review. *Phytochem. Rev.* 11:371–390.
- Anton, FA. Laborda, E. Laborda, P. Ramos, E. (1993). Carbofuran acute toxicity to freshwater algae and fish. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 50, 400-406.
- Arraiza, MP, González-Coloma, A. Andres MF. Berrocal-Lobo, M. Domínguez-Núñez, JA. Da Costa, AC. Navarro-Rocha, J. Guerrero, CC. (2018). Antifungal Effect of Essential Oils. In: El-Shemy H.E., editor. Potential of Essential Oils. IntechOpen; London, UK.
- Baban, NK. Nunley, DL. Borges, AS. Roy, TM. (1998). Human sequelae of severe carbamate poisoning. *Tenn. Med.*, 91, 103-106.
- Baidoo, R. Mengistu, T. McSorley, R. Stamps, RH. Brito, J. Crow, WT. (2017). Management of root-knot nematode (*Meloidogyne incognita*) on *Pittosporum tobira* under greenhouse, field, and on-farm conditions in Florida J. *Nematol.*, 49, 133-139.
- Bermudez-Couso, A. Fernandez-Calvino, D. Pateiro-Moure, M. Novoa-Munoz, JC. Simal-Gandara, J. Arias-Estevez, M. (2011). Adsorption and desorption kinetics of carbofuran in acid soils. *J. Hazard Mater.*, 190, 159-167.
- Bravo, A. Gómez, I. Porta, H. García-Gómez, BI. Rodríguez-Almazan, C. Pardo, L. Soberón, M. (2012). Evolution of *Bacillus thuringiensis* Cry toxins insecticidal activity. *Microb. Biotechnol.* 6:17–26.
- Caboni, P. Ntalli, NG. Aissani, N. Cavoski, I. Angioni, A. (2012). Nematicidal activity of (E,E)-2,4-decadienal and (E)-2-decenal from *Ailanthus altissima* against *Meloidogyne javanica*. *J. Agric. Food Chem.* 60, 1146– 51.
- Calderon-Urrea, B. Vanholme, S. Vangestel, SM. Kane, A. Bahaji, K. Pha, M. Garcia, A. Snider, G. Gheysen. (2016). Early development of the root-knot nematode *Meloidogyne incognita*. *BMC Dev. Biol.*, 16, 10.
- Chen, Z. Dickson, DW. McSorley, R. Mitchell, DJ. Hewlett, TE. (1996). Suppression of *Meloidogyne arenaria* race 1 by soil application of endospores of *Pasteuria penetrans*. *J. Nematol.* 28:159–168.
- Colagiero, M. Rosso, LC. Ciancio, A. (2018). Diversity and biocontrol potential of bacterial consortia associated to root-knot nematodes. *Biol. Control.* 120:11–16.
- Cronin, D. Moenne-Loccoz, Y. Fenton, A. Dunne, C. Dowling, DN. O'gara, F. (1997). Role of 2, 4-diacetylphloroglucinol in the interactions of the biocontrol pseudomonad strain F113 with the potato cyst nematode *Globodera rostochiensis*. *Appl. Environ. Microb.* 63:1357–1361.
- de Souza, RB. Guimarães, JR. (2022). Effects of Avermectins on the Environment Based on Its Toxicity to Plants and Soil Invertebrates-a Review. *Water Air Soil Pollut.* 233(7):259.
- El Allagui, N. Tahrouch, S. Bourijate, M. Hatimi, A. (2007). Action of plant extracts on rot-knot nematods (*Meloidogyne* asp.) mortality 503. [Action de différents extraits végétaux sur la mortalité des nématodes à galles du genre *Meloidogyne* ssp.] *Acta Bot. Gallica*, 154, 503–509.
- Evans, AAF. & Perry, RN. (2009). Survival mechanisms. In R. N. Perry, M. Moens, & J. L. Starr (Eds.), *Root-knot nematodes* (pp. 201–222). Wallingford: CABI Publishing.

Huang, WK. Wu, QS. Peng, H. Kong, LA. Liu, SM. Yin, HQ. Cui, RQ. Zhan, LP. Cui, JK. Peng, DL. (2016). Mutations in acetylcholinesterase2 (ace2) increase the insensitivity of acetylcholinesterase to fosthiazate in the root-knot nematode *Meloidogyne incognita* *Sci. Rep.*,.

Isman, MB. (2019). Commercial development of plant essential oils and their constituents as active ingredients in bioinsecticides. *Phytochem. Rev.* 19:235–241.

Jang, JY. Choi, YH. Shin, TS. Kim, TH. Shin, KS. Park, HW. Kim, YH. Kim, H. Choi, GJ. Jang, KS. Cha, B. Kim, IS. Myung, EJ. Kim, JC. (2016). Biological control of *Meloidogyne incognita* by *Aspergillus niger* F22 producing oxalic acid. *PLoS One*, 11. Article e0156230, 10.1371/journal.pone.0156230.

Jang, JY. Choi, YH. Shin, TS. Kim, TH. Shin, KS. Park, HW. Kim, YH. Kim, H. Choi, GJ. Jang, KS. Cha, B. Kim, IS. Myung, EJ. Kim, JC. (2016). Biological Control of *Meloidogyne incognita* by *Aspergillus niger* F22 Producing Oxalic Acid. *PLoS One*. 3;11(6):e0156230.

Jones, JT. Haegeman, A. Danchin, EGJ. Gaur, HS. Helder, J. Jones, MGK. Kikuchi, T. Manzanilla-López, R. Palomares-Rius, JE. Wesemael, WML. Perry, RN. (2013). Moleküler bitki patolojisiinde ilk 10 bitki paraziti nematod . *Mol. Bitki Yolu*. 14, 946 – 961.

Khan, A. Fahad, TM. Akther, T. Zaman, T. Hasan, MF. Islam Khan, MR. Islam, MS. Kishi, S. (2021). Carbofuran accelerates the cellular senescence and declines the life span of spns1 mutant zebrafish. *J. Cell Mol. Med.*, 25, 1048-1059.

Kokalis-Burelle, N. (2015). *Pasteuria* penetrans for control of *Meloidogyne incognita* on tomato and cucumber, and *M. arenaria* on snapdragon. *J. Nematol.* 47:207–213.

Kumari, S. (2017). Morphological and molecular characterizations of cereal cyst nematode *Heterodera avenae* Wollenweber, 1924 from the Czech Republic. *J. Integr. Agric.* 16, 532– 539.

Li, J. Zou, C. Xu, J. Ji, X. Niu, X. Yang, J. Huang, X. Zhang, K. (2015). Molecular mechanisms of nematode-nematophagous microbe interactions: Basis for biological control of plant-parasitic nematodes. *Annu. Rev. Phytopathol.* 53:67–95.

Liu, S. Wu, Q. Zhong, Y. He, Z. Wang, Z. Li, R. Wang, M. (2023). Fosthiazate exposure induces oxidative stress, nerve damage, and reproductive disorders in nontarget nematodes. *Environ Sci Pollut Res Int*, 30(5):12522-12531.

Lo, CC. (2010). Effect of pesticides on soil microbial community. *J Environ Sci Health B*, 45 (2010), pp. 348-359.

Lv, X. Chang, Q. Li, H. Liang, S. Zhe, Z. Shen, S. Pang, G. (2022). Risk assessment of carbofuran residues in fruits and vegetables at the Chinese market: a 7-year survey. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 239, Article 113667.

Martin, GC. (1967). Longevity of *Meloidogyne javanica* under conditions of bare fallow in Rhodesia. *Rhodesia Agricultural Journal*, 64, 112–114.

Minissi, S. & Lombi E. (1997). Heavy metal content and mutagenic activity, evaluated by *Vicia faba* micronucleus test, of Tiber river sediments. *Mutation Research/genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 393(1–2):17–21.

Mitreva, M. Blaxter, ML. Bird, DM. McCarter, JP. (2005). Comparative genomics of nematodes. *Trends Genet*, 21:573–581.

Netscher, C. & Sikora, RA. (1990). Nematode Parasites of Vegetables. Chapter 7, pp 237-283. (In: “ Plant Parasitic Nematodes in Subtropical and Tropical Agriculture ” Eds. M. Luc,

R.A. Sikora and J. Bridge). CAB International Institute of Parasitology, Wallingford, Oxon, UK, 629p.

Nguyen, LTT. Jang, JY. Kim, TY. Yu, NH. Park, AR. Lee, S. Bae, CH. Yeo, JH. Hur, JS. Park, HW. Kim, JC. (2018). Nematicidal activity of verrucarins A and roridin A isolated from *Myrothecium verrucaria* against *Meloidogyne incognita*. *Pestic. Biochem. Physiol.*, 148, 133-143.

Niu, Q. Huang, X. Tian, B. Yang, J. Liu, J. Zhang, L. Zhang, K. (2005). *Bacillus* sp. B16 kills nematodes with a serine protease identified as a pathogenic factor. *Appl. Microbiol. Biot.* 69:722–730.

Niu, Q. Huang, X. Zhang, L. Li, Y. Li, J. Yang, J. Zhang, KA. (2006). neutral protease from *Bacillus nematocida*, another potential virulence factor in the infection against nematodes. *Arch. Microbiol.* 185:439–448.

Niu, Q. Huang, X. Zhang, L. Xu, J. Yang, D. Wei, K. Niu, X. An, Z. Bennett, J. Zou, C. et al. (2010). A Trojan horse mechanism of bacterial pathogenesis against nematodes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 107:16631–16636.

Ntalli, NG. Caboni, P. (2012). Botanical nematicides: a review. *J. Agric. Food Chem.* 60, 9929– 9940.

Odeyemi, IS. Adewale, KA. (2011). Phytonematoxic properties and nematicidal potential of *Tithonia diversifolia* extract and residue on *Meloidogyne incognita* infecting yam (*Discorea rotundata*) *Arch. Phytopathol. Plant Prot.* 44, 1745– 1753.

Oka, Y. (2019). Survival of *Meloidogyne javanica* during the summer season under semiarid conditions. *Eur J Plant Pathol*, 155: 917–926.

Qiao, K. Liu, X. Wang, H. Xia, X. Ji, K. Wang, (2012). Effect of abamectin on root-knot nematodes and tomato yield *Pest Manag. Sci.*, 68, 853-857.

Raveau, R. Fontaine, J. Sahraoui, AL.-H. (2020). Essential Oils as Potential Alternative Biocontrol Products against Plant Pathogens and Weeds: A Review. *Foods.* 9:365.

Reitz, M. Rudolph, K. Schroder, I. Hoffmann-Hergarten, S. Hallmann, J. Sikora, RA. (2000). Lipopolysaccharides of *Rhizobium etli* strain G12 act in potato roots as an inducing agent of systemic resistance to infection by the cyst nematode *Globodera pallida*. *Appl. Environ. Microb.* 66:3515–3518.

Sarais, G. Cossu, M. Vargiu, S. Cabras, P. Caboni, P. (2010). Liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometric determination of quassin and neoquassin in fruits and vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 58, 2807– 2811.

Siddiqui, IA. & Shahid Shaukat, S. (2003). Suppression of root-knot disease by *Pseudomonas fluorescens* CHA0 in tomato: Importance of bacterial secondary metabolite, 2, 4-diacetylphloroglucinol. *Soil Biol. Biochem.* 35:1615–1623.

Siddiqui, ZA. & Mahmood I. (1999). Role of bacteria in the management of plant parasitic nematodes: A review. *Bioresource Technol.* 69:167–179.

Smelt, JH. & Leistra, M. (1992). Availability, movement and transportation of soil-applied nematicides, in *Nematology: from Molecule to Ecosystem*, ed. by Gommers FJ and PWT M. European Society of Nematologists, *Invergowrie, Dundee*, pp. 266–280.

Soler-Serratos, A. Kokalis-Burelle, N. Rodríguez-Kábana, R. Weaver, CF. King, PS. (1996). Allelochemicals for control of plant-parasitic nematodes. 1. In vivo nematicidal efficacy of thymol and thymol/benzaldehyde combinations. *Nematopica*, 26, 57– 71.

Stirling, GR. (1991). Biological Control of Plant-Parasitic Nematodes. *CAB International, Wallingford, Oxon*, 50-85.

Thoden, TC. Boppré, M. Hallmann, J. (2009). Effects of pyrrolizidine alkaloids on the performance of plant-parasitic and free-living nematodes *Pest Manag. Sci.* 65, 823– 830.

Trudgill, DL. & Blok, VC. (2001). Apomictic, polyphagous root-knot nematodes : Exceptionally successful and damaging biotrophic root pathogens. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 39 : 53-77.

Veitch, GE. Boyer, A. & Ley, SV. (2008). The azadirachtin story *Angew. Chem., Int. Ed.* 47, 9402– 9429.

Vokřál I, Michaela Š, Radka P, Jiří L, Lukáš P, Dominika S, Lenka S. Ivermectin environmental impact: Excretion profile in sheep and phytotoxic effect in *Sinapis alba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019;169:944–949.

Wesemael, WML. & Moens, M. (2008). Vertical distribution of the plant-parasitic nematode, *Meloidogyne chitwoodi*, under field crops. *European Journal of Plant Pathology*, 120(3), 249–257.

Whitehead, AG. (1998). *Plant Nematode Control*. CAB International, New York, USA. 209-236.

Wright, DJ. Blyth, ARK. & Pearson, PE. (1980). Behaviour of the systemic nem-atocide oxamyl in plants in relation to control of invasion and devel-opment of *Meloidogyne incognita*. *Ann Appl Biol*, 96:323–334.

Xia, Y. Li, S. Liu, X. Zhang, C. Xu, J. Chen, Y. (2019). *Bacillus halotolerans* strain LYSX1-induced systemic resistance against the root-knot nematode *Meloidogyne javanica* in tomato. *Ann. Microbiol.* 2019;69:1227–1233.

Xiang, N. Lawrence, KS. Donald, PA. (2018). Biological control potential of plant growth-promoting rhizobacteria suppression of *Meloidogyne incognita* on cotton and *Heterodera glycines* on soybean: A review. *J. Phytopathol.* 166:449–458.

Zasada, IA. Meyer, SLF. Morra, MJ. (2009). Brassicaceous seed meals as soil amendments to suppress the plant-parasitic nematodes *Pratylenchus penetrans* and *Meloidogyne incognita* *J. Nematol.* 41, 221– 227.

***Oreochromis niloticus* solungaç ve kas dokularında kolesterol düzeyine Klorantraniliprol'un etkisi**

**Hikmet Yeter OĞUN¹
Ferit KARGIN²**

Giriş

Pestisitler her türlü haşerelere karşı çok fazla kullanımları nedeniyle önemli bir kirletici kaynağını oluşturmaktadır. Bu pestisitler ya topraktan kimyasal transfer yoluyla veya hedef organizmalara uygulanması ile sulara ulaşabilmekte ve balık gibi sucul organizmaları etkileyebilmektedir.

Pestisitler akuatik organizmalar tarafından alınımı sudan, asılı partikül maddelerden ve besin yoluyla olmaktadır. Balıklarda pestisit toksisitesi başta oksidatif hasar olmak üzere reaktif oksijen türlerinin oluşumundaki artışla ilişkili olduğu belirlenmiştir (Livingstone, 1998). Pestisitler balıklarda metabolizma işleyişini olumsuz yönde etkilemekte, enzim aktivitesini değiştirmekte ve çeşitli organlarda hücresel hasarlara neden olmaktadır. Klorantraniliprol (Chlorantraniliprole CHL), lepidoptera ve bazı coleoptera, diptera ve isoptera türlerine ait birçok zararlıyı kontrol etmek için geniş bir şekilde kullanılan bir insektisittir. Yüksek biyolojik aktiviteye sahip olması, memelilere düşük toksik etki göstermeleri ve hedef olmayan eklembacaklılara karşı seçici olması bu pestisidin kullanımını arttırmıştır (Bassi ve ark., 2009).

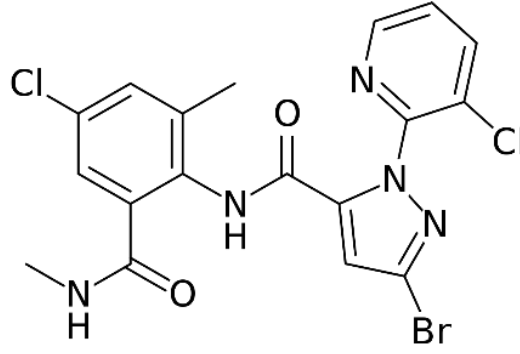
Farklı kimyasallara karşı fizyolojik yanıt vermeleri, kolay elde edilebilme ve ekonomik değere sahip olmaları nedeniyle *Oreochromis niloticus* balıkları kirlilik düzeylerinin izlenmesinde birçok araştırıcı tarafından kullanılan bir tür olmuştur (Almeida ve ark., 2002; çoğun ve ark., 2017).

Kolesterol, özellikle hayvansal gıdalarda bulunur ama vücuttaki kolesterolun ancak az bir kısmı gıda kaynaklıdır; çoğu vücut tarafından sentezlenir. Vücudun her hücresinde bulunmakla beraber, sentezlendiği veya hücre zarlarının olduğu organ ve dokularda yüksektir. Kolesterol [kanda](#) normalden fazla bulunması halinde damarlarda birikerek damar sertleşmesine ([ateroskleroz](#)) yol açar. Bazen de [safra](#) pigmentleri ile birleşerek [safra taşlarının](#) oluşumunda rol oynar.

Çalışmamızın amacı *O.niloticus* solungaç ve kas dokularında klorantraniliprol farklı ortam derişimlerinde kolesterol düzeylerini belirlemektir.

¹ Prof. Dr. ukurova Üniversitesi Ceyhan Veteriner Fakültesi Fizyoloji Anabilim Dalı Ceyhan/Adana

² Prof. Dr. ukurova Üniversitesi Fen edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Sarıçam/Adana



Klorantraniliprol moleküler yapısı

Metaryel Metod

Laboratuva ortamına adaptasyonları sağlanan *O.niloticus* balıkları daha sonra klorantraniliprol'ın 1.0 ve 5.0 µg/L (ppb) ortam derişimleri denenmek üzere üç akvaryum kullanılmıştır. Birinci akvaryuma kontrol balıkları alınmış, ikinci akvaryum 1.0 µg/L klorantraniliprol üçüncü akvaryuma ise 5.0 µg/L klorantraniliprol ortam derişimleri konulmuş, 24 ve 96 saatlik sürelerle bekletilmiştir. Deneyler üç tekrarlı olacak şekilde her akvaryum için 12 balık kullanılmıştır. Deney boyunca balıklara yem verilmemiştir.

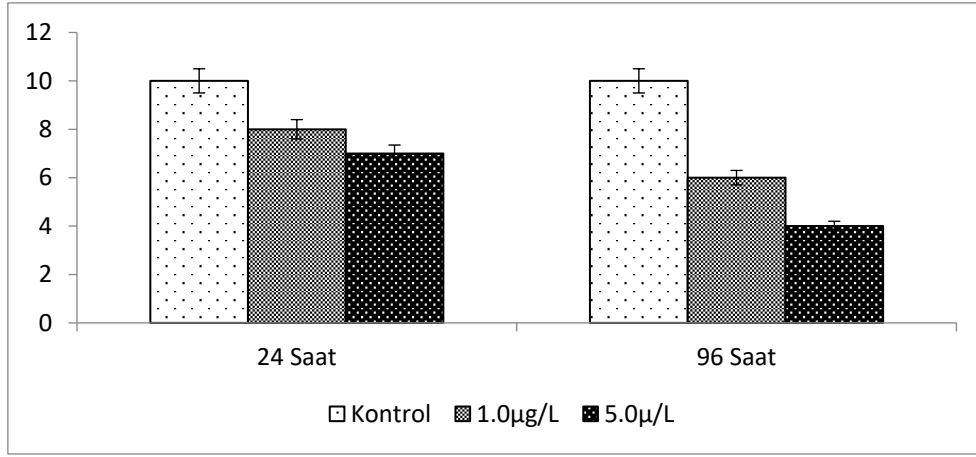
Belirtilen süre sonunda balıklar MS-222 ile anestezi yapıpı solungaç ve kas dokuları alınmıştır. Daha sonra bu dokularda kolesterol düzeyleri Richmond (1973) metoduyla spektrofotometrik yöntemlerle analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler SPSS 10 paket programı ile SNK testi ve T-testi yapılarak istatistiksel olarak önemli düzeyleri saptanmıştır.

Sonuç ve Tartışma

Akuatik organizmaların fizyolojik ve biyokimyasal parametrelerinde kirleticilerin neden olduğu değişiklikler kirlilik izleme programlarında potansiyel tanı koyma araçları olarak kullanılmaktadır. Kolesterol pek çok biyokimyasal reaksiyonda yer almasına rağmen özellikle lipoproteinlerin kolesterolü taşıma biçimleri ve kandaki kolesterol düzeyleriyle kalp hastalıkları arasındaki bağlantıdan dolayı önemli bir biyokimyasal parametre olarak bilinir. Vücut, kolesterolü kullanarak hormonları (kortizol, üreme hormonları), D vitamini ve yağları sindiren safra asitlerini üretir. Bu işlemler için kanda çok az miktarda kolesterol bulunması yeterlidir.

Solungaçlar sucul ortam ile doğrudan temas halindedir ve fizyolojik olarak karmaşık ve savunmasız yapılardır, bu da onları su kaynaklı toksik maddeler için hedef organ yapar. Solungaç dokusu, balığın doğrudan dış ortamla temasını sağlayan, solunum, iyon regülasyonu, asit-baz regülasyonu ve azotlu atıkların boşaltımı işlevini gören çok fonksiyonlu bir organdır (Liu ve ark., 2014). Deney süresince ortamda *O.niloticus*'larda ölüm gözlenmemiştir. Bu çalışmanın sonucunda, Klorantraniliprol etkisinde kolesterol düzeylerinde solungaç ve kas dokularında azalmalar olduğu saptanmıştır. Bu azalmalar kas dokusunda 24 saat sürede 1.0 µg/L ortam değişiminde kontrol balıklarına göre % 8 azalma olmuş, 96 saatte ise % 12 azalma olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$). Diğer ortam değişimi olan 5.0 µg/L de ise kolesterol kontrol balıklarına göre % 15 azalma olmuş, 96 saatte ise % 20 azalma olduğu belirlenmiştir (Şekil 1; $p < 0.05$).

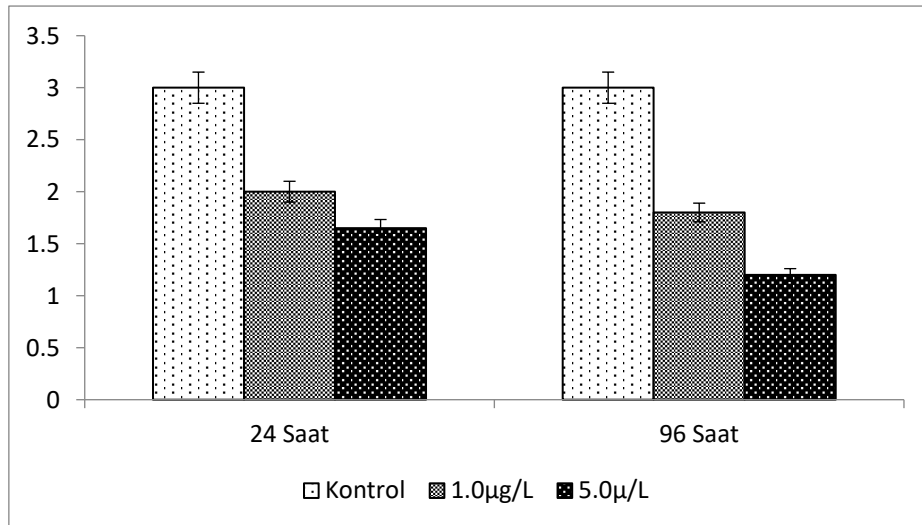
Şekil 1. Kas Dokusu Kolesterol Düzeyleri (mg/g)



Solungaç dokusunda ise 24 saat sürede 1.0 µg/L ortam değişiminde kontrol balıklarına göre % 15 azalma olmuş, 96 saatte ise % 25 azalma olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$). Diğer ortam değişimi olan 5.0 µg/L de ise kolesterol kontrol balıklarına göre % 25 azalma olmuş, 96 saatte ise % 30 azalma olduğu belirlenmiştir (Şekil 2; $p < 0.05$).

Kanagaraj ve ark. (1993) yaptıkları çalışmada dokularda kolesterol azalması karaciğerde kolesterol yapımının ve beslenmede olan eksiklikten kaynaklandığını saptamışlardır. Çalışmamızda kolesterolün, klorantraniliprol insektisitinin her iki parametrede de en fazla solungaçta, en az ise kas dokusunda olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda kolesterol düzeyinin azalması organizmanın enerji ihtiyacı için yağ asitlerini kullanmasından (Shakoori ve ark. 1996) ve kolesterol oluşumunun inhibisyonu (Kanagaraj ve ark. 1993) nedeniyle olduğu saptanmıştır. Atrazinin etisine bırakılan *Chrysichthys auratu* balıklarında serum kolesterolü anlamlı şekilde azalmıştır. Atrazin düzeylerinin artmasıyla birlikte hem trigliseridler hem de toplam lipidler önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır (Hussein ve ark., 1996). Lipid, hücre zarlarının yapısında, safra ve steroid hormonlarının sentezinde kullanılan önemli bir normal vücut bileşenidir. Glyphosate'ın etkisiyle ilgili yapılan bir çalışmada *Cyprinus carpio* balıklarının dokularındaki lipid içeriğinde önemli bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Bu lipid düzeyindeki azalma, karaciğerde lipid biyosentezinin inhibisyonuna veya diyet kolesterolünün emiliminin azalmasına bağlı olabilir (Juginu, 2018).

Şekil 2. Solungaç Dokusu Kolesterol Düzeyleri (mg/g)



Bu alışma sonucunda klorantraniliprol insektisidi *Oreochromis niloticus* balık solungaç ve kas dokularında kolesterol düzeyleri sürenin uzamasına bağlı olarak azalttığı saptanmıştır. Bu çalışmada kolesterol düzeyinin azalması klorantraniliprol'ün etkisi sonucu dokularda kolesterol oluşumunun bozulması nedeniyle olabileceği düşünölmektedir. *O. niloticus* klorantraniliprol insektisidi için hassas bir organizma olduğu saptanmıştır.

Kaynaklar

- Almeida, J.A. Diniz, Y.S. Marques, S.F.G. Faine, L.A. Ribas, B.O. Burneiko, R.C. Novelli, E.L.B. (2002) The use of the oxidative stress responses as biomarkers in Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to in vivo cadmium contamination. *Environment International*, 27, 673-679.
- Bassi, A., Rison, J. L., & Wiles, J. A. (2009) Chlorantraniliprole (DPX-E2Y45, Rynaxypyr®, Coragen®), a new diamide insecticide for control of codling moth (*Cydia pomonella*), Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*) and European grapevine moth (*Lobesia botrana*). *Nova Gorica*, 4(5), 39-45.
- Cogun, H.Y., Firidin, G.G., Aytekin, T., Firat, O., Firat, O., Temiz, O., Varkal, H.S., Kargin, F. (2017) Acute toxicity of nitrite on some biochemical, hematological and antioxidant parameters in Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus* L, 1758)", *Fresen. Environ. Bull*, 26, 1712-1719.
- Hussein, , S. Y., El-Nasser, M. A., Ahmed S. M. (1996) Comparative Studies on the Effects of Herbicide Atrazine on Freshwater Fish *Oreochromis niloticus* and *Chrysichthyes auratus* at Assiut, Egypt. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57:503-510.
- Juginu, M.S. (2018). Effect of glyphosate on biochemical and haematological parameters in fresh water fish, *Cyprinus carpio*. *International Journal of Recent Scientific Research Research*, 9(9E), 28994-28999.
- Kanagaraj, M.K., M. Ramesh, K. Sivakumari and R. Manavalaramanujam, (1993) Impact of acid pollution on the serum haemolymph cholesterol of the crab, *Paratelphusa hydrodromous*. *J. Ecotoxicol. Environ. Monit*, 3, 99-102.
- Liu, D., Chen, H.G.Z., Wang Y. (2014) Effect of cadmium on the extracellular Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ in the gill and small intestine of Goldfish *Carassius auratus*", *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 3, 7, 672–678.
- Livingstone, D.R. (1998) The fate of organic xenobiotics in aquatic ecosystems: quantitative and qualitative differences in biotransformation by invertebrates and fish, *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 120(1), 43-49.
- Shakoori, A.R., A.L. Mughal and M. Iqbal, (1996) Effect of sublethal doses of fenvalerate (A synthetic pyrethroid) administered continuously for 4 weeks on the blood, liver, muscles of freshwater fish. *Etenopharyngodon idella*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 57, 487-499.

ABE Fermantasyonu ile Endüstriyel Biyobütanol Üretimi : Zorluklar, Gelişmeler ve Stratejiler

Nazlıhan TEKİN¹

1. GİRİŞ

Biyoyakıtlar, fosil kökenli yakıtların maliyetleri, çevreye verdiği zararlar ve sürdürülebilir olmayışları açısından, son yıllarda alternatif bir çözüm yolu olmuştur. Biyolojik tabanlı üretimleri sayesinde biyoyakıtlar hem yenilenebilir hem de biyolojik olarak parçalanabilir niteliktedir (Afolalu & ark., 2021). Bu anlamda, bir çok sektörde kullanımı ekonomik ve çevresel açıdan olumlu katkılar sağlamaktadır. Bununla birlikte, özellikle gelişmiş ülkelerde bu yakıtların üretimine yönelik önemli yatırımlar yapılmıştır (Azadi & ark., 2017). Bu durum, gelişmekte olan ve yakıt ihtiyacı bakımından dışa bağımlı ülkeler için önemli bir motivasyon kaynağıdır (Subramaniam & Masron, 2021). Özellikle son dönemlerde, biyoyakıtların yarattığı ekonomik ve çevresel faydalar ile bu ülkelerde biyoyakıt üretimine ilişkin AR-GE ve endüstriyel üretim çalışmalarının önü açılmıştır.

Biyooetanol ve biyodizel dünyada en çok üretimi gerçekleştirilen ve ticareti yapılan biyoyakıtlardır (e Silva & ark., 2018). Bu yakıtların günümüzde birçok ülkede, fosil yakıt rezervlerinin azalmasının ve fiyat artışının önüne geçilmesi ve sera gazı emisyonunu azaltmak için fosil kökenli yakıtlarla belirli oranlarda karıştırılarak kullanımları zorunlu kılınmıştır (Pouliot & Babcock, 2017). Literatürde yapılan çalışmalarda, biyoyakıtların fosil yakıtlara göre karbon emisyonunu %20-90 oranında düşürdüğü belirtilmektedir (Sheriff & ark., 2020, Subramaniam ve Masron, 2021). Dünya, 1970'lü yıllarda yaşanan enerji krizi sonrasında, biyoyakıt üretimine büyük ilgi göstermiştir (Choo & ark., 2018). Endüstriyel ve beşeri faaliyetlerdeki artışlar ile oluşan enerji talebinin ve yoğun olarak ulaşım sektörünün faaliyetleri sonucu oluşan gaz emisyonlarını azaltmasının biyoyakıt üretimi ile oldukça destekleneceği anlaşılmıştır.

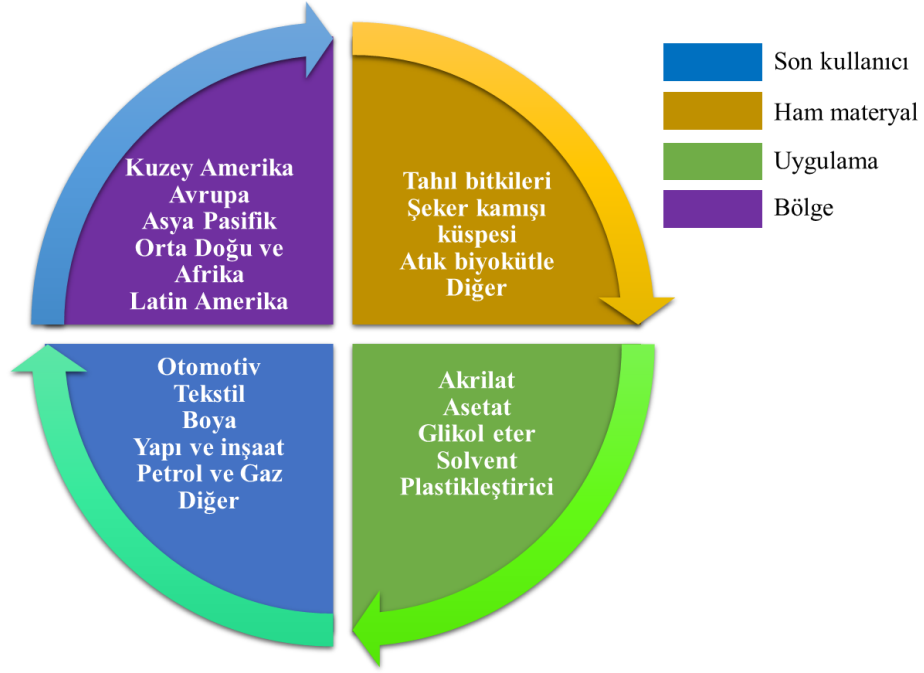
Biyoyakıtlar arasında biyobütanol, yüksek enerji yoğunluğu, düşük buhar basıncı, suda düşük çözünürlük, düşük parlama nokta, yüksek oranda fosil yakıtlarla karışma gibi özellikleri ile biyooetanol ve biyodizelden üstün karakteristik bir fiziksel ve kimyasal yapıya sahiptir (Prasad, 2020). Ayrıca, fosil yakıtlara benzer moleküler yapısı ile araç modifikasyonlarında neredeyse hiç gerek kalmadan yüksek konsantrasyonlarda kullanılabilir (Zhen & ark., 2020). Biyobütanolün bu eşsiz özellikleri, dünyayı büyük ölçekli endüstriyel biyobütanol üretimine yöneltmiştir. Ancak biyobütanolün büyük ölçekli üretiminde çeşitli problemler ile karşı karşıya kalınmıştır. Bu çalışmada, endüstriyel biyobütanol üretiminde karşılaşılan çeşitli problemler ve olası çözümleri derlenmiştir.

2. BİYOBÜTANOLÜN ENDÜSTRİYEL ÜRETİMİ

Bütanol, temel olarak petrokimyasal yol ile üretilen 4 karbonlu bir alkoldür (Zhen & ark., 2020). Endüstriyel anlamda bir çok alanda ara-ürün veya ana ürün olarak kullanılmaktadır. Örneğin, yüzey kaplamaları, antibiyotik, vitamin, hormon üretimi için solvent veya yardımcı solvent olarak ya da bütil glikol eter, bütil asetat gibi maddelerin üretiminde ara-ürün olarak

¹ Dr., Ankara Üniversitesi, nazlihanyildirim@hotmail.com

kullanılmaktadır (Bankar & ark., 2013). Bu nedenle, bütanol gün geçtikçe artan bir pazara sahiptir. Şekil 1’de Custom Market Insights (2022)’ın verilerine göre biyobütanolün pazar payında etkili olan segmentler gösterilmektedir. Şekil 1’e göre belirtilen bölgelerde, farklı biyolojik ham maddeler ile üretilen biyobütanolün farklı uygulamalarda ve alanlarda kullanıldığı görülmektedir. Bu segmentlere göre, 2022-2031 döneminde tahmini olarak en büyük pazar payına; bölge segmentinde Asya-Pasifik ülkelerinin, ham madde segmentinde tahıl bitkilerinin, uygulama segmentinde akrilatın ve son kullanıcı segmentinde otomotivin sahip olacağı beklenmektedir (Custom Market Insights, 2022).



Şekil 1. 2023-2032 yılları arasında tahmini biyobütanol pazarı (Custom Market Insights, 2022)

Bütanolün petrokimyasal yol ile üretimi, fosil kaynakların azalması ve bu kaynakların kullanımının çevreye verdiği zararlar kapsamında son yıllarda sürdürülemez bir özellik kazanmıştır. Bu nedenle dünya, bütanolün biyolojik olarak üretimine odaklanmış ve “biyobütanol” olarak son 10-15 yıldır endüstriyel üretimlerine yön vermiştir.

Bütanolün biyolojik olarak üretimi aseton-bütanol-etanol fermantasyonu (ABE) yolu ile solventojenik *Clostridium* türleri tarafından gerçekleştirilmektedir (Pratto & ark., 2020). ABE fermantasyonu ilk olarak Louis Pasteur tarafından 1861 yılında tanımlanmıştır (Bhatnagar & ark., 2023). Louis Pasteur’ün öğrencisi olan Chaim Weizmann’ın 1912 yılında ABE fermantasyonu ile bütanol üretimini gerçekleştiren *Clostridium acetobutylicum* bakterisini izole etmesi ABE’nin endüstriyel üretiminin temelini oluşturmaktadır (Di Pretoro & ark., 2020). Buna göre ABE’nin endüstriyel üretimi 1916 yılında başlamış (Amiri ve Karimi, 2019). ve I. Dünya Savaşı boyunca, cephane malzemesi olan korditin yapımında kullanılan aseton üretimi için Kanada ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)’de büyük tesisler kurularak devam etmiştir (Liu & ark., 2022). 1923 yılında, Illinois’te kurulan “Commercial Solvent Corporation”, ham madde olarak mısırı kullanarak ABE’nin endüstriyel üretimini gerçekleştirmiş ve solvent üretimi 1927 yılında zirve noktaya ulaşmıştır (Xue & ark., 2019; Panahi & ark., 2023; Jones & ark., 2023).

1930'lu yıllarda ise, bütanolün boya ve cila üretiminde kullanılmasından dolayı, endüstriyel süreç bütanol üretimine kaymıştır. Japonya, Hindistan, eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği (SSCB), Avustralya ve Güney Afrika dahil diğer ülkelerde birçok ABE tesisi kurulmuştur. 1945'li yıllarda, ABD'deki tesisler bütanol talebinin yaklaşık üçte ikisini karşılarken, Japonya ve Güney Afrika'da da tesisler kurulmuştur (Panahi & ark., 2023). 1950'lilerde Çin'de kurulan tesisler yüksek oranlarda ABE üretimi gerçekleştirmiş, 1980 yılında belirgin derecede artmış ve diğer ülkelere kıyasla 2004 yılına kadar faaliyetlerine devam etmiştir (Dong & ark., 2012).

1960'lı yıllara gelindiğinde ise, ABE fermantasyonunda çoğunlukla gıda olarak tüketilen ham maddelerin kullanımı gıda rekabetine yol açmış ve üretim maliyeti arttığı için sentetik üretim yöntemi tekrar gündeme gelmiştir (Amiri & Karimi, 2019). Bununla birlikte, Güney Afrika'da, biyobütanol üretim tesislerinde ucuz melas kullanımı, kömürün bol miktarda bulunması ve ithalat kısıtlamaları nedeniyle fermantasyon ile üretim 1982 yılına kadar devam etmiş, sonrasında yaşanan şiddetli kuraklık nedeniyle tesis kapatılmıştır (Ranjan & Moholkar, 2012). Diğer ülkelerde ise 1960 yılından sonra, üretim sırasında karşılaşılan kontaminasyon problemleri ve verimin düşmesi, biyolojik üretim gerçekleştiren tesislerin çoğunun faaliyetlerinin durmasına veya kapatılmasına yol açmıştır (Zverlov & ark., 2006). Ayrıca, fosil kaynaklı yakıtlarda görülen fiyat düşüşleri, petrokimyasal bütanol üretimini daha cazip hale getirmiştir. Böylelikle belirli bir süre bütanol talebi kimyasal üretim yoluyla sağlanmıştır. Ancak, ilerleyen dönemlerde artan insan popülasyonu ve endüstriyel faaliyetler sonucu enerji talebi fosil yakıtlardan karşılanamaz duruma geldiği ve sera gazı emisyonunu yüksek oranda arttığı için, dünya tekrar alternatif bir çözüm olarak mikrobiyel üretim yoluna geçmiştir (Segovia-Hernández & ark., 2022). Bunun yanında, araştırmacılar, mikrobiyel üretimin yüksek maliyetinin azaltılması ve verimin yükseltilmesi için ucuz ve zengin içerikli materyal arayışlarına ve biyobütanol veriminin artırılması için çeşitli genetik uygulamaya yöntemlerine yönelmiştir. Bu bağlamda 1980-1990 yıllarında pilot tesislerde ve akademik dünyada biyobütanol üretiminin AR-GE çalışmaları yerini almıştır (Niemistö & ark., 2013). 2000'li yıllara gelindiğinde ise, biyobütanolün çeşitli ham maddelerden üretimine ilişkin tesisler kurulmaya başlanmıştır (Niemistö & ark., 2013). Biyobütanolün ilk potansiyel kullanımı, 2005 yılında herhangi bir modifikasyon yapmadan David Ramey'in aracında yakıt olarak kullanımı ile gerçekleşmiştir (Düre, 2007). Daha sonra, biyobütanolün sağladığı avantajlar göz önüne alındığında 2007 yılında BP (British Petroleum) ve DuPont firmalarının biyobütanol üretimi yolunu maliyet ve verim açısından iyileştirmek ve ticari olarak kullanımını sağlamak amacıyla bir ortak uygulama gerçekleştirmişlerdir (Panahi & ark., 2023). Bu girişim ile birlikte biyobütanolün endüstriyel üretimi farklı ülkelere yayılmış ve yüksek hacimli üretimler başlamıştır. Ayrıca, 2015-2018 yılları arasında, Avrupa Birliği komisyonu tarafından desteklenen ButaNexT projesi ile biyobütanol üretiminde kullanılan, gıda olarak tüketilen ve bu nedenle geçmiş dönemde gıda rekabetine neden olan birinci nesil ham maddelerin yerine, yeni bir inovasyon kombinasyonu bu teknik engellerin bir kısmının üstesinden gelmek amaçlanmıştır (European Commision, CORDIS, 2018). Projede endüstriyel üretim için, bölgesel olarak spesifik hammaddeleri barındıracak şekilde esnek ve sürdürülebilir bir şekilde 3 tip lignoselülozik biyokütle ve atıktan maliyet açısından rekabetçi biyobütanol üretmek için bütünsel bir yaklaşım önerilmiştir (European Commision, CORDIS, 2018).

Tablo 1'de biyobütanol üretimini gerçekleştiren işletmeler gösterilmektedir. Kurulan işletmelerin çoğu AR-GE ve pazar geliştirme alanında faaliyet göstermektedir (Huzir & ark., 2018; biobutanol.com, 10.10.2023)

Tablo 1. Biyobütanol üretimi ile ilgilenen şirketler

Şirket	Yıl	Ham madde	Ülke
Butamax (BP ve DuPont'ın ortak girişimi)	2009	Mısır	US
Gevo	2005	Mısır, şeker	US
BUTALCO GmbH	2007	Tarımsal atıklar	İsviçre
Green Biologics	2003	Şeker ve tarımsal atıklar	Birleşik Krallık
Cobalt Technologies	2010	Odun posası ve şeker pancarı	Kaliforniya
Cathay Industrial Biotech	1997	Tarımsal atıklar	Çin
Butyl Fuel LLC	1991- 2012 yılında Green Biologics ile birleşti	ormancılık artıkları ve mahsul artıkları	US
Energy Quest	2004	Petrokimyasal ve tarımsal biyokütleler	Malezya
Laxmi Organic Industries	2005	Şeker kamışı	Hindistan
GS Caltex	2007	Mısır ve kasava	Kore
W2 Energy	-	Singaz	US
ZeaChem	2002	Selülozik materyaller	US
Eastman Chemicals by purchasing Tetravita Bioscience	2011	Biyokütleler	US
SaBuCo	2013	Petrokimya hammaddesi	Suudi Arabistan

Biyobütanol üretimindeki büyük gelişmelere rağmen, üretimi sürecinin farklı akademik alanların iş birliği ile maliyet, verim ve üretkenlik açısından geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Bu nedenle kurulan büyük tesislerin çoğu aynı zamanda AR-GE çalışmalarını gerçekleştirerek, ham madde ve ön işlem maliyeti, inhibitörler, biyobütanol verimi, kontaminasyon, sporulasyon, bütanol toksisitesi gibi endüstriyel sınırlamalara çözüm getirmeye çalışmaktadır (Jin & ark., 2011). Buna göre, biyobütanolün endüstriyel üretiminde karşılaşılan problemler ve üretilen çözüm yöntemlerine ilişkin bilgilere aşağıda yer verilmiştir.

3. BİYOBÜTANOLÜN ENDÜSTRİYEL ÜRETİMİNDE ZORLUKLAR

3.1. Ham maddeler, ön işlem maliyeti ve ham maddenin etkili kullanımı

Biyobütanol üretiminde kullanılan ham madde, üretim sürecinin maliyet açısından yaklaşık %60'ını kapsamaktadır. Biyobütanolün üretim tarihine bakıldığında, büyük ölçekli üretiminde çoğunlukla gıda olarak tüketimi gerçekleştirilen materyallerin (mısır, buğday ve çavdar) kullanımı gıda rekabetine neden olmuş ve bütanolün fermantasyon yolu ile üretimi sınırlanmıştır (Ranjan & Moholkar, 2012). İlerleyen dönemlerde uygun maliyetli, gıda rekabetine yol açmayan, bolca açığa çıkan, sürdürülebilir ham maddelerin kullanımı gündeme gelmiştir. Burada kullanılan ham maddeler çoğunlukla lignoselülozik karakterli olan ve fermentatif şeker içeriklerinin lignin adı verilen yapı ile korunduğu materyallerdir (Cao & ark., 2016). Bu nedenle, ham madde içerisindeki şekerlerin açığa çıkarılması için çeşitli ön işlem yöntemleri (fiziksel, kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyolojik) uygulanmaktadır (Amin & ark., 2017). Ancak bu yöntemler, toplam işlem maliyetinin %40'dan fazlasını oluşturmaktadır (Sindhu & ark., 2016). Bu nedenle, endüstriyel olarak ABE fermantasyonunun ekonomik fizibilitesi için ön işlem sürecinin maliyeti önemli bir faktördür (Jiang & ark., 2015). Son zamanlarda ön işlem maliyetini azaltmak için, çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Örneğin, konsolide biyoişleme (CBP) yönteminde, tek bir adımda hidrolitik enzimlerin üretimi, lignoselüloz parçalanması ve mikrobiyal fermantasyon gerçekleştirebildiği için dikkat çekicidir. CBP yöntemi, ya belirli bir özelliğe sahip selüloolitik *Clostridium* türleri ile ya da karışık kültür kullanılarak tasarlanabilir (Wen & ark., 2020). Bu yöntem endüstriyel üretim sırasında ham maddenin ön işlem prosesinin ortadan kaldırılması ile maliyeti ve işlem sırasında müdahale ihtiyacını azaltabilmek için faydalıdır (Wen & ark., 2020). Xin & ark. (2017) yaptıkları çalışmada, ksilanaz aktivitesi ile bilinen *Clostridium* sp. NJP7 suşu ile CBP aracılığıyla, eş zamanlı sakkarifikasyon ve fermantasyon gerçekleştirerek hemiselülozdan etkin bir şekilde bütanol üretimi gerçekleştirmiştir. Bir başka çalışmada ise, *C. thermocellum* ve *C. saccharoperbutylacetonicum* N1-4 suşlarının birlikte kültürü kullanılarak 40 g/L avicel selülozdan 7.9 g/L bütanol elde edilmiştir (Nakayama & ark., 2011). Ancak bu uygulama henüz başlangıç aşamasındadır ve mühendislik uygulamalarının getirdiği maliyetler şu an için endüstriyel üretimde bu uygulamayı sınırlandırmakta ve maliyet avantajı için araştırmalara devam edilmektedir (Xin & ark., 2019).

Ayrıca kullanılan lignoselülozik ham maddelerden yüksek oranda şeker dönüşümü sağlamak ve verim almak için, yine mikroorganizmalar üzerinde genetik uygulamaların yapıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Mikroorganizmalar ortamdaki karbon kaynağını kullanırken, glukoz aracılı karbon katabolit baskılaması, heksoz ve pentozun aynı anda alımını ve metabolizmasını çok zorlaştırmaktadır (Tashiro & ark., 2013). Bu nedenle araştırmacılar *Clostridium* türlerinde eş zamanlı olarak farklı şekerlerin kullanımı için bazı stratejiler geliştirmiştir. Örneğin, ksiloz baskılayıcının delesyonu (Kihara & ark., 2019), ksiloz taşıyıcısının aşırı ekspresyonu (Xiao & ark., 2012), bir ksiloz yolunun oluşturulması (Yu & ark., 2015) ve lignoselülozik hidrolizatlarda bulunan inhibitörlere karşı hücresel toleransın geliştirilmesi (Guo & ark., 2013) gibi uygulamalar yapılmaktadır (Li & ark., 2020).

Yukarıda belirtilenlere ek olarak, son dönemlerde lignoselülozik ham maddelerin yerine lignin içeriği olmayan veya çok düşük lignin benzeri yapılar içeren, farklı şeker profillerine sahip, besin değeri oldukça yüksek, değişik koşullarda gelişebilen ve karbondioksit emisyonunu azaltan mikroalglerin biyokütlelerinin kullanımı gündeme gelmiştir (Kamyab & ark., 2017; Wang & ark., 2017). Algal biyokütlelerin basit hücre duvarları sayesinde kompleks ön işlem yöntemlerine gerek kalmadan, çok kolay şekilde içeriğindeki fermente edilebilir şekerler açığa çıkarılabilmektedir (Efremenko & ark., 2012). Ayrıca, yapılarında

barındırdıkları ve bütanol üretim yolunu etkileyen bileşikler sayesinde bütanol seçiciliğini artırmaktadır (Hou & ark., 2017).

Yukarıda verilen bilgiler sonucunda, endüstriyel biyobütanol üretimi için kullanılan ham maddenin özelliğine göre elverişli yöntemler seçilerek ya da genetik uygulamalardan yararlanarak uygun maliyetli ve verimli biyobütanol üretimi gerçekleştirilebilir.

3.2 İnhibitörler

ABE fermantasyonu sürecinde kullanılan lignoselülozik ham maddenin ön işleme sonucu mikrobiyel gelişimi ve solvent üretimini etkileyen fenolik bileşikler, furan türevi bileşikler ve zayıf asitler açığa çıkabilmektedir (Ravindran & Jaiswal, 2016). Lignoselülozik yapıyı oluşturan her bir ana yapının (selüloz, hemiselüloz ve lignin) kimyasal ön işleme maruz kalması sonucu bu bileşikler açığa çıkmaktadır. Bu bileşiklerin inhibitör etkisi mikroorganizmanın yapısı, kimyasal veya metabolik özelliklerini etkileyebilmektedir (Luo & ark., 2021).

Endüstriyel biyobütanol üretiminde kullanılan ABE fermantasyonu, asidojenez ve solventojenez olarak iki fazda gerçekleşmektedir (Buehler & ark., 2016). Asidojenez fazında, mikroorganizmalar büyürken, glikolitik yolda asetik asit, bütirik asit gibi bileşikler ve ATP'yi üretmektedir. Bu maddelerin belirli seviyelere ulaşması, fermantasyonu, solventojenik faza yani aseton, etanol ve bütanol oluşumuna sürükler (Mayank & ark., 2013). Burada kullanılan lignoselülozik hidrolizattan türevlenen formik asit, levunilik asit gibi zayıf asitler ise yüksek konsantrasyonlarda, asidojenez fazında önemli bir pH değişikliği yaratarak asit çökmesine neden olur ve böylelikle solventojenez fazına geçiş engellenmektedir (Maddox & ark., 2000). Literatürde inhibitör bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması için, çeşitli detoksifikasyon yöntemleri önerilmiştir. Bu yöntemler, büyük ölçekli biyobütanol üretiminde maliyet açısından farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Araştırmacılar, biyoyakıt üretiminde süreci basitleştirmek, solvent konsantrasyonunu artırmak, daha az enerji tüketmek, daha az atık üretmek ve maliyeti en aza indirmek için in-situ detoksifikasyon yöntemlerini önermiştir (Alriksson & ark., 2011). Ancak bu yöntemler arasında da en etkili yollardan biri, zararlı inhibitörleri eş zamanlı detoksifiye edebilen toleranslı suşların türetilmesidir (Liu & Blaschek, 2010). In-situ detoksifikasyon mekanizmalarını ve inhibitör dönüşüm yollarını daha iyi anlamak, şüphesiz toleranslı suşların gelişimini kolaylaştıracaktır. Buna göre mikrobiyel adaptasyon, tasarlanmış mikroorganizmalar ya da inhibitör maddeleri parçalayıcı enzimler salgılayan mikroorganizmalar ile konsorsiyum oluşturarak in-situ detoksifikasyonla bir üretim süreci gerçekleştirmek etkili bir çözüm olabilir (da Costa Nogueira & ark., 2021).

3.3. Biyobütanol verimi

Biyobütanol üretimi için anaerobik sindirim çok adımlı ve yavaş gerçekleşen bir yoldur. Farklı monomer şekerler, uygun metabolik yollardan geçerek asetik asit, bütirik asit ve ATP üretmek için asetil CoA, asetoasetil CoA ve bütiril CoA sentezlerine dahil olmaktadır (Patakova & ark., 2019). Bu aşama genel itibari ile asidojenez fazı olarak değerlendirilmektedir. Burada aşırı ATP üretimi, NAD(P)H/NAD(P⁺) arasındaki redoks reaksiyonunu desteklemekte ve oluşan asitler ise ortamın pH'sında değişikliğe neden olmaktadır (Li & ark., 2020; Bai & ark., 2021). Bu olaylar solventojenez aşamasını tetikleyerek, oluşan asetat ve bütiratlar, etanol, aseton ve bütanole yeniden asimile edilmektedir (Rivas-Astroza & ark., 2021). Bu uzun süreç, endüstriyel biyobütanol üretimi için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

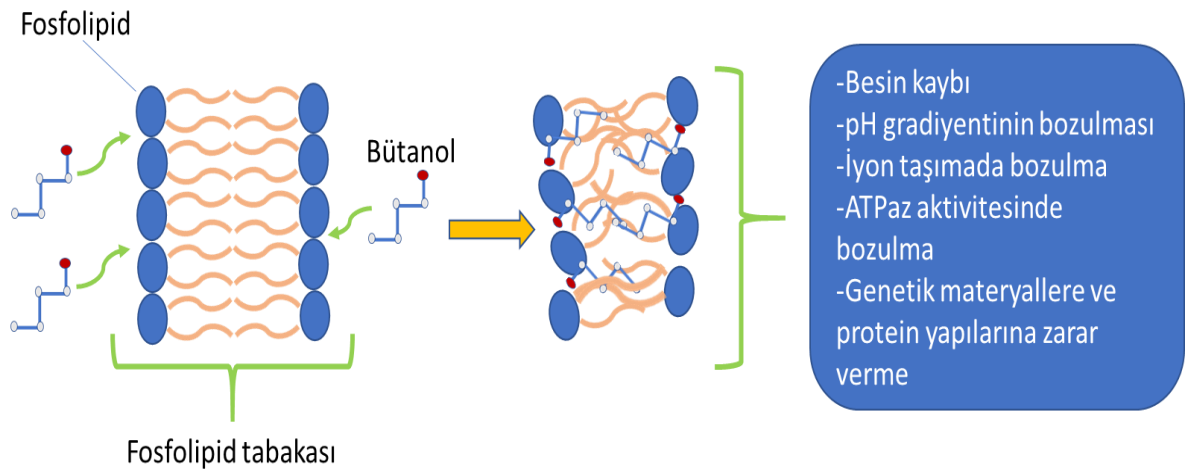
Ayrıca, ABE fermantasyonu sürecinde oluşan yan ürünler, biyobütanol verimini düşürmektedir (Karthick & Nanthagopal, 2021). Aseton, fermantasyon sürecinde toplam kütlenin %30'unu (3:6:1 aseton-bütanol-etanol oranı) oluşturan bir yan üründür ve zayıf yakıt özelliklerine sahip olduğu için, biyoyakıt üretimi sürecinde bir dezavantaj oluşturmaktadır

(Veza & ark., 2021). Bu nedenle literatürde ABE fermantasyonunun ekonomik fizibilitesini geliştirmek için aseton üretim yolunun inhibisyonu ile ya da biyobütanol sentez yolunun direkt olarak güçlendirilmesiyle yüksek oranda bütanol üretimi sağlanabilir (Jiang & ark., 2009; Jang & ark., 2012). Örneğin, Jiang & ark. (2009), asetoasetat dekarboksilaz enziminin bozulması ile inhibe edilen aseton üretimi sayesinde, bütanolün kütle oranını %70'ten %80.05'e çıkarmıştır. Ancak yüksek oranda asit birikmesine bağlı olarak bütanol konsantrasyonu azalmıştır. Jang & ark. (2012) ise, *C. acetobutylicum* ATCC 824'daki yağ asidi sentezinde görev alan genlerin aktivitesini durdurarak ve bütanol üretiminde yer alan adhE1 geninin aşırı ekspresyonunu sağlayarak bütanol üretimini artırmıştır. Ancak bu uygulamalar ile etkili sonuçlar elde edilmesine rağmen gerçekleştirilmesi şuan için maliyetli ve zordur. Bu nedenle daha çok araştırmaya ihtiyaç vardır. Bunun yanında bütanol üretiminde kullanılan ham maddelerin içeriğindeki bileşikler sayesinde bütanol üretim yolundaki karbon akışının desteklendiği ve bütanol seçiciliğinin artırıldığına dair çalışmalar literatürde mevcuttur (Narayanasamy & ark., 2020; Hou & ark., 2017).

Biyobütanol veriminin düşük olması ayrıca inhibitör maddelerin varlığı, mikroorganizmaların düşük bütanol toleransı ve sporulasyon fazı ile ilişkilendirilebilir (Liu & ark., 2022). Belirtilen faktörler, aşağıda endüstriyel üretimi sınırlandıran başlıklar altında değerlendirilmiştir.

3.4. Bütanolün toksisitesi

Bütanol, lipofilik özelliği nedeniyle mikroorganizmalar üzerinde toksik bir etkiye sahiptir (Foda & ark., 2010). Şöyleki mikroorganizmalar belirli bir konsantrasyondan sonra bütanole maruz kaldığında, hücre zarının fosfolipid çift katmanı, dış zardaki lipopolisakkaritler ve peptidoglikan tabakası üzerinde yıkıcı bir etki olur ve böylece hücre zarı akışkan bir yapı kazanır. Ayrıca iç ve dış zarda sızıntılar meydana gelir. Bu nedenle iyon taşınmasında bozulma, besin kaybı, hücre içi pH'ında azalma ve proton motiv gücün bozulması, ATPaz aktivitesinin bozulması ile glukozun alımında inhibisyon ve genetik materyallere zarar verme gibi durumlar oluşmaktadır (Arsov & ark., 2021). Şekil 2'te bütanolün hücre zarında oluşturduğu değişimin bir şeması gösterilmektedir.



Şekil 2. Bütanol ile hücre zarının etkileşimi (Arsov & ark., 2021)

Clostridium türleri için 15-20 g/L üzerinde solvent konsantrasyonları toksik etki yaratmaktadır (Qureshi & ark., 2014). Endüstriyel üretimde bunun üstesinde gelmek için çeşitli geri kazanım yöntemleri kullanılmaktadır (Liu & ark., 2022). Son dönemlerde ise, fermantasyon sırasında eş zamanlı olarak inhibe edici ürünlerin sürekli uzaklaştırılmasını amaçlayan çeşitli entegre geri kazanım süreçleri önemli derecede araştırılmaktadır. Literatürde

gaz sıyırma, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, adsorpsiyon ve pervaporasyon gibi in-situ ürün geri kazanım işlemlerinin, bütanol/ABE geri kazanımı için fermentasyon işlemiyle entegre olduğu gösterilmiştir (da Costa Nogueira & ark., 2021). Bu alternatif geri kazanım işlemlerinin ana avantajlarından biri, fermentasyon sırasında bütanolün sürekli olarak uzaklaştırılması, böylece toksik etkisinin etkisinin azaltılması ve fermentasyon verimliliğinin artırılmasıdır (Xue & ark., 2017). Chen & ark. (2019) in-situ membran destekli pervaporasyon yöntemini kullanarak, *Clostridium* sp. CT7 suşu tarafından 103.3 g/L gliserolden 41.9 g/L biyobütanol elde etmiştir.

ABE fermentasyonu sonucunda bütanolün toksisitesini azaltmak için literatürde farklı yaklaşımlara da rastlanmaktadır. Örneğin, ortamda yüzey aktif maddeler olan sürfektanların eklenmesinin bütanol toksisitesini azalttığı ortaya konmuştur. Şöyleki, yüzey aktif maddeler oluşturdukları misel yapıları ile bütanolü içeri hapsederek, mikroorganizmalar ile temasını önleyebilir (Li & ark., 2020; Singh & ark., 2017). Singh & ark. (2017) sürfektan kullanarak bütanol konsantrasyonunda %43 oranında bir artış elde etmiştir.

Biyobütanolün endüstriyel üretimi için, mühendislik yaklaşımı ile oluşturulan dayanıklı suşlar ile bütanolün toksisitesi iyileştirilebilir. Burada çözücüye toleranslı suşların geliştirilmesinde tipik olarak ya solventojenik *Clostridium* türlerinde toleransın geliştirilmesi ya da iyi karakterize edilmiş mikroorganizmaların (*Escherichia coli* ve *Saccharomyces cerevisiae*) metabolik mühendisliği yapılmaktadır (Ezeji & ark., 2010). Xu & ark. (2015), *C. acetobutylicum*'da histidin kinazı baskılayarak mikroorganizmanın toleransını artırmış ve bütanol konsantrasyonu ve verimi artırılmıştır. Özellikle bu suşların, damıtma yöntemleri ile entegre edilmesi, bütanol üretiminin stabilitesini ve verimliliğini artırabilir (Xue & ark., 2017; Gao & ark., 2021).

3.5. Sporulasyon

Clostridium türlerinde solventojenez ve sporulasyon, iki hayati aşamadır. Solventojenez aşamasında üretilen organik asitler, yeniden asimile edilerek asit toksisitesi engellenmiş olur. Sporulasyonda ise, oldukça dirençli bir spor oluşturularak hücrelerin çeşitli aşırı koşullar altında hayatta kalmalarına izin verilir (Diallo & ark., 2021). Bunun yanında endüstriyel biyobütanol üretiminin en büyük dezavantajlarından biri sporulasyon aşamasıdır (Li & ark., 2020; Vees & ark., 2020). ABE fermentasyonu sonucunda solvent birikimi, hücre büyümesi için spor oluşumunu uyaran antagonistik koşullar yaratmaktadır. Sporulasyon sonucunda, aktif hücreler hareketsiz formlara dönüşür ve solvent üretimi durdurulmaktadır. Bu aşamada hücre içi stratejik bir bileşik olan granuloz (nişastabenzeri depo bileşiği) üretilerek sabit büyüme fazına geçilmektedir (Diallo & ark., 2021; Al-Hinai & ark., 2015; Dürre, 2014). *C. acetobutylicum*'da granuloz ve sporlanma, “Agr quorum” sistemi tarafından düzenlenmektedir (Steiner & ark., 2012). Sporulasyon aşaması henüz net bir şekilde tanımlanamamıştır (Xue & ark., 2017). Ancak, *Clostridium* türleri için Sp00A geni ve Sigma faktörleri (K, G, H, E, F) sporulasyon için önemlidir (Al-Hinai & ark., 2015). Burada fosforile edilmiş Sp00A, endospor oluşumunu kontrol etmektedir. Fakat bu sistem henüz tam olarak doğrulanmamıştır. Burada Sp00A'nın fosforile edilmesi histidin kinazlar sayesinde gerçekleşmektedir. Buna göre histidin kinazların baskılanması ile sporulasyonun önüne geçilebileceği literatürde vurgulanmaktadır (Xue & ark., 2017).

Endüstriyel süreçlerde, sporulasyonun önüne geçmek için, sürekli kültürde hücreleri büyüme aşamasında tutmak için seyreltme hızı kontrol edilebilir (Mutschlechner & ark., 2000). Ayrıca, spor üretmeyen solventojenik suşlar elde etmek veya sporulasyonu kontrol etmek için rastgele mutajenez ya da erken aşamada sporulasyon proteinlerinin etkisizleştirilmesi ve dejenere suş mühendisliği gibi çeşitli genetik uygulamalar literatürde değerlendirilmiştir (Diallo & ark., 2021; Diallo & ark., 2020; Herman & ark., 2017; Du & ark., 2021). Örneğin, sporulasyon düzenleyicilerinden herhangi birinin (sigmaF, SpoIIE, sigmaE, sigmaG)

etkisizleştirilmesi, asporojen ve solventojenik suşlar oluşturabildiği, ancak sigmaG ve sigmaE inaktive edildiği suşlarda, yalnızca inokulasyonun orta-geç üstel faz yerine sabit fazda olduğu durumlarda benzer miktarlarda solvent üretimi gerçekleştirildiği belirtilmiştir (Bi & ark., 2011; Jones & ark., 2011; Tracy & ark., 2011; Xue & Cheng, 2019).

Bu uygulamaların etkili bir şekilde sürekli hale getirilmesi için daha fazla araştırmaya ve sürecin iyi tanılmanmasına ihtiyaç vardır.

3.6. Bakteriyofaj kontaminasyonu

ABE üretimi esnasında bakteriyofaj kontaminasyonları süreç verimini ve solvent konsantrasyonunu önemli derecede etkilemektedir (Gapes, 2000). Yirminci yüzyılın başlarında, ABE fermantasyonunun endüstriyel üretiminin gerçekleştirildiği ABD, Japonya ve Porto Riko gibi ülkelerde, kontaminasyonun görüldüğüne dair birçok rapor literatürde yerini almıştır. Jones & ark. (2000) çalışmalarında, farklı ülkelerde gerçekleştirilen endüstriyel ABE üretimi süreçlerinde karşılaşılan kontaminasyon problemlerini konu almış ve derinlemesine incelemiştir. Bu çalışmada, *Clostridium madisonii* ve *C. beijerinckii* P260'in endüstriyel üretim sırasında, *Siphoviridae* ve *Podoviridae*'ye ait lizojenik fajlar tarafından enfekte edildiği ve bu nedenle mikrobiyel gelişimin ve solvent üretiminin azaldığı vurgulanmıştır.

Büyük ölçekli ABE üretiminde, kontaminasyonun en temel belirtileri yavaş fermantasyon hızı, daha uzun fermantasyon süresi, bakteriyel hücre popülasyonunda ve morfolojisinde değişiklik, bütanol veriminde azalma, fermantasyon gazlarının daha düşük dönüşümü (örn. H₂ ve CO₂), yüksek organik asit seviyeleri (asetik asit ve bütirik asit) ve ortamda yüksek seviyelerde kullanılmamış şekerlerin varlığıdır (Nanda & ark., 2017). Organizmaların bakteriyofaj enfeksiyonundan etkilenmemesi için sterilizasyon, dekontaminasyon, dezenfeksiyon ve dirençli suşların kullanımı gibi kontrol stratejileri uygulanabilir (Kumar ve Gayen, 2011). Ayrıca kimyasal olarak faj enfeksiyonu için gerekli olan iki değerlikli katyonları uzaklaştırmak için şelasyon ajanlarının eklenmesi ve iyonik olmayan deterjanların ve antibiyotiklerin eklenmesi gibi yöntemler kullanılabilir (Nanda & ark., 2017). Bununla birlikte literatürde en etkili yol olarak, fajlara karşı dirençli suşların geliştirilmesi değerlendirilmiş ancak, bu suşların solvent verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Bütanolün endüstriyel üretim tarihine bakıldığında, üretici firmaların faj problemi ile devamlı olarak yüzleştiği görülmektedir. Bu nedenle, endüstriyel ölçekte uzun süredir sürdürülen ABE fermantasyon işlemlerinin işleyişi için ciddi sonuçlara yol açabileceği tahmin edilebilir ve bu nedenle şirketlerin bu koşulları en güvenilir şekilde sağlaması beklenmektedir (Nimcevic & Gapes, 2000).

4. SONUÇ

Uzun bir üretim geçmişi olan ABE fermantasyonu tarih boyunca birçok alanda kullanılan bir süreç olmuştur. Fermantasyon sürecinde üretilen her bir solvent farklı uygulamalar için değerli bir madde olarak görülmüştür. 20. Yüzyıl boyunca gerçekleştirilen ABE fermantasyonu süreçlerinde araştırmacı ve sanayiciler tarafından bir çok problem belirlenmiş ve alternatif çözüm yolları aranmıştır. Geçmiş dönemlerde özellikle yüksek ham madde maliyeti, biyobütanolün endüstriyel üretimini durduran en önemli sebeplerden olmuştur. Bu nedenle araştırmacılar ve şirket sahipleri gıda olarak tüketilmeyen, zengin içerikli, ekonomik değeri olmayan ve bolca açığa çıkan atık maddelerin (çoğunlukla lignoselülozik ham maddeler) kullanımına endüstriyel ölçekli üretimlerinde yer vermeye başlamıştır. Lignoselülozik ham maddelerden yüksek oranda verim alabilmek için farklı türlerin eş zamanlı kullanımı ile fermantasyon sürecinin gerçekleştirilmesi bir çözüm yolu olarak gösterilmiştir. Ayrıca, bu ham maddelerden türetilen ve mikrobiyel gelişimi ve solvent üretimini etkileyen inhibitör maddelerin açığa çıkması, in-situ detoksifikasyon yöntemlerinin kullanılması ve maliyet

avantajlı yönlerinin oluşturulması sağlanmıştır. Endüstriyel üretimin bir diğer sınırlayıcı faktörü olan düşük biyobütanol verimi, mikroorganizmaların çeşitli genetik modifikasyonları ile ya da biyobütanol üretim yolunu destekleyen ham maddelerin kullanımı ile iyileştirilmeye çalışılmıştır. Büyük ölçekli üretimdeki düşük bütanol veriminin temel nedenlerinden biri *Clostridium* türlerinin solventojenez aşamasından sonra pasif hücre formu olan endospor formuna dönüşmesidir. Bu aşamada solvent üretimi gerçekleşmediği için, endüstriyel olarak sürekli üretim sınırlanmaktadır. Bu nedenle, sporulasyon aşamasının engellenmesi için seyreltme yöntemi ya da genetik modifikasyonlar gibi stratejiler öne sürülmüştür. Bütanolün, mikroorganizmalar üzerindeki yüksek toksik etkisi bir diğer büyük ölçekli üretim sorunudur. Araştırmacılar, bunun önüne geçebilmek için uzun yıllardır bütanolün geri kazanımı için yöntemler uygulamakta ve onları maliyet avantajlı hale getirmek için entegrasyon çalışmaları yapmaktadır. Son dönemlerde ise, genetik mühendisliğindeki gelişmeler sayesinde, bütanol toleransı yüksek suşların geliştirilmesi gündeme gelmiş ve hala araştırma aşamasındadır. Biyobütanolün endüstriyel ölçekli üretimi boyunca, tesisler bakteriyel kontaminasyon ile her zaman karşı karşıya kalmıştır. Bu nedenle, ABE fermantasyonu, endüstriyel düzeydeki üretimler için steril bir sürecin nasıl sağlanacağı ve yürütüleceği konusunda önemli bilgiler katmıştır. Araştırmacılar, sterilizasyon, dekontaminasyon, dezenfeksiyon ve dirençli suşların kullanımı gibi kontrol stratejileri uygulanabileceğini göstermiştir.

Bu bağlamda, biyobütanolün büyük ölçekli üretiminde bazı zorluklar olmasına rağmen, alternatif çözüm yolları tarih boyunca üretilmiştir. Ancak daha ekonomik, etkili, sürdürülebilir ve zaman avantajlı uygulamalar için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Kaynakça

Afolalu, S. A., Yusuf, O. O., Abioye, A. A., Emeter, M. E., Ongbali, S. O., & Samuel, O. D. (2021, March). Biofuel; A sustainable renewable source of energy-a review. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 665, No. 1, p. 012040). IOP Publishing.

Al-Hinai, M. A., Jones, S. W., & Papoutsakis, E. T. (2015). The Clostridium sporulation programs: diversity and preservation of endospore differentiation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 79(1), 19-37.

Alriksson, B., Cavka, A., & Jönsson, L. J. (2011). Improving the fermentability of enzymatic hydrolysates of lignocellulose through chemical in-situ detoxification with reducing agents. *Bioresource technology*, 102(2), 1254-1263.

Amin, F. R., Khalid, H., Zhang, H., Rahman, S. U., Zhang, R., Liu, G., & Chen, C. (2017). Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *Amb Express*, 7, 1-12.

Amiri, H., & Karimi, K. (2019). Biobutanol production. In *Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts* (pp. 109-133). Woodhead Publishing.

Arsov, A., Petrov, K., & Petrova, P. (2021). How to outwit nature: Omics insight into butanol tolerance. *Biotechnology Advances*, 46, 107658.

Azadi, P., Malina, R., Barrett, S. R., & Kraft, M. (2017). The evolution of the biofuel science. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1479-1484.

Bai, S. K., Hong, Y., & Wu, Y. R. (2021). Emerging technologies for genetic modification of solventogenic clostridia: From tool to strategy development. *Bioresource Technology*, 334, 125222.

Bankar, S. B., Survase, S. A., Ojamo, H., ve Granström, T. 2013. Biobutanol: the outlook of an academic and industrialist. *Rsc Advances*, 3(47), 24734-24757.

Bhatnagar, K., Jaiswal, N., Patel, A., Srivastava, P. K., & Devi, A. (2023). Biomaterial As Feedstocks for Butanol Biofuel: Lignocellulosic Biomass. *Sustainable Butanol Biofuels*, 164-181.

Bi, C., Jones, S. W., Hess, D. R., Tracy, B. P., & Papoutsakis, E. T. (2011). SpoIIE is necessary for asymmetric division, sporulation, and expression of σ_F , σ_E , and σ_G but does not control solvent production in Clostridium acetobutylicum ATCC 824. *Journal of bacteriology*, 193(19), 5130-5137.

Biobutanol. "Companies Working on Producing BioButanol". <http://www.biobutanol.com/Biobutanol-Producers-Gevo,-Butamax,-Cobalt,.html> erişim tarihi:10.10.2023.

Buehler, E. A., & Mesbah, A. (2016). Kinetic study of acetone-butanol-ethanol fermentation in continuous culture. *PloS one*, 11(8), e0158243.

Cao, G., Sheng, Y., Zhang, L., Song, J., Cong, H., & Zhang, J. (2016). Biobutanol production from lignocellulosic biomass: prospective and challenges. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 7(4).

Chen, T., Xu, F., Zhang, W., Zhou, J., Dong, W., Jiang, Y., ... & Xin, F. (2019). High butanol production from glycerol by using *Clostridium* sp. strain CT7 integrated with membrane assisted pervaporation. *Bioresource technology*, 288, 121530.

Choo, Y. M., Ma, A. N., & Ong, A. S. H. (2018). Biofuels. In *Lipid technologies and applications* (pp. 771-785). Routledge.

Custom Market Insights (2022). Global Bio-butanol Market 2023 – 2032. <https://www.custommarketinsights.com/report/bio-butanol-market/> . erişim tarihi: 10.10.2023.

da Costa Nogueira, C., de Araújo Padilha, C. E., de Medeiros Dantas, J. M., de Medeiros, F. G. M., de Araújo Guilherme, A., de Santana Souza, D. F., & dos Santos, E. S. (2021). In-situ detoxification strategies to boost bioalcohol production from lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 180, 914-936.

Di Pretoro, A., Montastruc, L., Manenti, F., & Joulia, X. (2020). Flexibility assessment of a biorefinery distillation train: Optimal design under uncertain conditions. *Computers & Chemical Engineering*, 138, 106831.

Diallo, M., Kengen, S. W., & López-Contreras, A. M. (2021). Sporulation in solventogenic and acetogenic clostridia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 105(9), 3533-3557.

Diallo, M., Kint, N., Monot, M., Collas, F., Martin-Verstraete, I., Van der Oost, J., ... & López-Contreras, A. M. (2020). Transcriptomic and Phenotypic Analysis of a spoIIIE Mutant in *Clostridium beijerinckii*. *Frontiers in Microbiology*, 11, 556064.

Dong, H., Tao, W., Dai, Z., Yang, L., Gong, F., Zhang, Y., & Li, Y. (2012). Biobutanol. *Biotechnology in China III: Biofuels and Bioenergy*, 85-100.

Du, G., Zhu, C., Xu, M., Wang, L., Yang, S. T., & Xue, C. (2021). Energy-efficient butanol production by *Clostridium acetobutylicum* with histidine kinase knockouts to improve strain tolerance and process robustness. *Green Chemistry*, 23(5), 2155-2168.

Dürre, P. (2007). Biobutanol: an attractive biofuel. *Biotechnology Journal: Healthcare Nutrition Technology*, 2(12), 1525-1534.

Dürre, P. (2014). Physiology and sporulation in *Clostridium*. *Microbiology spectrum*, 2(4), 10-1128.

e Silva, J. O. V., Almeida, M. F., da Conceição Alvim-Ferraz, M., & Dias, J. M. (2018). Integrated production of biodiesel and bioethanol from sweet potato. *Renewable Energy*, 124, 114-120.

Efremenko, E. N., Nikolskaya, A. B., Lyagin, I. V., Senko, O. V., Makhlis, T. A., Stepanov, N. A., ... & Varfolomeev, S. D. (2012). Production of biofuels from pretreated microalgae biomass by anaerobic fermentation with immobilized *Clostridium acetobutylicum* cells. *Bioresource technology*, 114, 342-348.

European Commision, CORDIS, (2018). ButaNexT Project. Next Generation Bio-butanol, Horizon 2020. <https://cordis.europa.eu/project/id/640462> . Erişim tarihi: 05.10.2023.

Ezeji, T., Milne, C., Price, N. D., & Blaschek, H. P. (2010). Achievements and perspectives to overcome the poor solvent resistance in acetone and butanol-producing microorganisms. *Applied microbiology and biotechnology*, 85, 1697-1712.

Foda, M. I., Dong, H., & Li, Y. (2010). Study the suitability of cheese whey for bio-butanol production by Clostridia. *J Am Sci*, 6(8), 39-46.

Gao, Y., Zhou, X., Zhang, M. M., Liu, Y. J., Guo, X. P., Lei, C. R., ... & Lu, D. (2021). Response characteristics of the membrane integrity and physiological activities of the mutant strain Y217 under exogenous butanol stress. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 105, 2455-2472.

Gapes, J. R. (2000). The economics of acetone-butanol fermentation: theoretical and market considerations. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*, 2(1), 27-32.

Guo, T., He, A. Y., Du, T. F., Zhu, D. W., Liang, D. F., Jiang, M., ... & Ouyang, P. K. (2013). Butanol production from hemicellulosic hydrolysate of corn fiber by a Clostridium beijerinckii mutant with high inhibitor-tolerance. *Bioresource technology*, 135, 379-385.

Herman, N. A., Kim, S. J., Li, J. S., Cai, W., Koshino, H., & Zhang, W. (2017). The industrial anaerobe Clostridium acetobutylicum uses polyketides to regulate cellular differentiation. *Nature communications*, 8(1), 1514.

Hou, X., From, N., Angelidaki, I., Huijgen, W. J., & Bjerre, A. B. (2017). Butanol fermentation of the brown seaweed Laminaria digitata by Clostridium beijerinckii DSM-6422. *Bioresource technology*, 238, 16-21.

Huzir, N. M., Aziz, M. M. A., Ismail, S. B., Abdullah, B., Mahmood, N. A. N., Umor, N. A., & Muhammad, S. A. F. A. S. (2018). Agro-industrial waste to biobutanol production: Eco-friendly biofuels for next generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 476-485.

Jang, Y. S., Lee, J. Y., Lee, J., Park, J. H., Im, J. A., Eom, M. H., ... & Lee, S. Y. (2012). Enhanced butanol production obtained by reinforcing the direct butanol-forming route in Clostridium acetobutylicum. *MBio*, 3(5), 10-1128.

Jiang Y, Liu J, Jiang W, Yang Y, Yang S. Current status and prospects of industrial bio-production of n-butanol in China. *Biotechnol Adv*. 2015;33(7):1493–501

Jiang, Y., Xu, C., Dong, F., Yang, Y., Jiang, W., & Yang, S. (2009). Disruption of the acetoacetate decarboxylase gene in solvent-producing Clostridium acetobutylicum increases the butanol ratio. *Metabolic engineering*, 11(4-5), 284-291.

Jin, C., Yao, M., Liu, H., Chia-fon, F. L., & Ji, J. (2011). Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(8), 4080-4106.

Jones, D. T., Schulz, F., Roux, S., & Brown, S. D. (2023). Solvent-Producing Clostridia Revisited. *Microorganisms*, 11(9), 2253.

Jones, D. T., Shirley, M., Wu, X., & Keis, S. (2000). Bacteriophage Infections in the Industrial Acetone Butanol(AB) Fermentation Process. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*, 2(1), 21-26.

Jones, S. W., Tracy, B. P., Gaida, S. M., & Papoutsakis, E. T. (2011). Inactivation of σ^F in Clostridium acetobutylicum ATCC 824 blocks sporulation prior to asymmetric division and abolishes σ^E and σ^G protein expression but does not block solvent formation. *Journal of bacteriology*, 193(10), 2429-2440.

Kamyab, H., Chelliapan, S., Shahbazian-Yassar, R., Din, M. F. M., Khademi, T., Kumar, A., & Rezaia, S. (2017). Evaluation of lipid content in microalgae biomass using palm oil mill effluent (Pome). *Jom*, 69, 1361-1367.

Karthick, C., & Nanthagopal, K. (2021). A comprehensive review on ecological approaches of waste to wealth strategies for production of sustainable biobutanol and its suitability in automotive applications. *Energy Conversion and Management*, 239, 114219.

Kihara, T., Noguchi, T., Tashiro, Y., Sakai, K., & Sonomoto, K. (2019). Highly efficient continuous acetone–butanol–ethanol production from mixed sugars without carbon catabolite repression. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100185.

Kumar, M., & Gayen, K. (2011). Developments in biobutanol production: new insights. *Applied Energy*, 88(6), 1999-2012.

Li, S., Huang, L., Ke, C., Pang, Z., & Liu, L. (2020). Pathway dissection, regulation, engineering and application: lessons learned from biobutanol production by solventogenic clostridia. *Biotechnology for biofuels*, 13(1), 1-25.

Liu, Y., Yuan, Y., Ramya, G., Singh, S. M., Chi, N. T. L., Pugazhendhi, A., ... & Mathimani, T. (2022). A review on the promising fuel of the future–Biobutanol; the hindrances and future perspectives. *Fuel*, 327, 125166.

Liu, Z. L., & Blaschek, H. P. (2010). Biomass conversion inhibitors and in situ detoxification. *Biomass to biofuels: strategies for global industries*, 233-259.

Luo, H., Liu, Z., Xie, F., Bilal, M., & Peng, F. (2021). Lignocellulosic biomass to biobutanol: Toxic effects and response mechanism of the combined stress of lignin-derived phenolic acids and phenolic aldehydes to *Clostridium acetobutylicum*. *Industrial Crops and Products*, 170, 113722.

Maddox, I. S., Steiner, E., Hirsch, S., Wessner, S., Gutierrez, N. A., Gapes, J. R., & Schuster, K. C. (2000). The Cause of " Acid Crash" and " Acidogenic Fermentations" During the Batch Acetone-Butanol-Ethanol(ABE-) Fermentation Process. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*, 2(1), 95-100.

Mayank, R., Ranjan, A., & Moholkar, V. S. (2013). Mathematical models of ABE fermentation: review and analysis. *Critical reviews in biotechnology*, 33(4), 419-447.

Mutschlechner, O., Swoboda, H., & Gapes, J. R. (2000). Continuous two-stage ABE-fermentation using *Clostridium beijerinckii* NRRL B 592 operating with a growth rate in the first stage vessel close to its maximal value. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*, 2(1), 101-105.

Nakayama, S., Kiyoshi, K., Kadokura, T., & Nakazato, A. (2011). Butanol production from crystalline cellulose by cocultured *Clostridium thermocellum* and *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(18), 6470-6475.

Nanda, S., Golemi-Kotra, D., McDermott, J. C., Dalai, A. K., Gökalp, I., & Kozinski, J. A. (2017). Fermentative production of butanol: perspectives on synthetic biology. *New biotechnology*, 37, 210-221.

Narayanasamy, S., Chan, K. L., Cai, H., Abdul Razak, A. H. B., Tay, B. K., & Miao, H. (2020). Biobutanol production from sugarcane bagasse by *Clostridium beijerinckii* strains. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 67(5), 732-737.

Niemistö, J., Saavalainen, P., Isomäki, R., Kolli, T., Huuhtanen, M., ve Keiski, R. L. (2013). Biobutanol production from biomass, *In: Biofuel technologies: recent developments*, Springer, 443-470, Berlin.

Nimcevic, D., & Gapes, J. R. (2000). The acetone-butanol fermentation in pilot plant and pre-industrial scale. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*, 2(1), 15-20.

Panahi, H. K. S., Dehhaghi, M., Guillemain, G. J., Okonkwo, C. C., Kinder, J. E., & Ezeji, T. C. (2023). Bio-butanol production: scope, significance, and applications. In *Advances and Developments in Biobutanol Production* (pp. 1-45). Woodhead Publishing.

Patakova, P., Branska, B., Sedlar, K., Vasylykivska, M., Jureckova, K., Kolek, J., ... & Provaznik, I. (2019). Acidogenesis, solventogenesis, metabolic stress response and life cycle changes in *Clostridium beijerinckii* NRRL B-598 at the transcriptomic level. *Scientific reports*, 9(1), 1371.

Pouliot, S., & Babcock, B. A. (2017). Feasibility of meeting increased biofuel mandates with E85. *Energy Policy*, 101, 194-200.

Prasad, S. D. (2020). Potential for Biobutanol Production in Fiji from Sugarcane and Timber Industry Residues: Contribution to Avoided Emissions. *Translating the Paris Agreement into Action in the Pacific*, 287-313.

Pratto, B., Chandgude, V., de Sousa Junior, R., Cruz, A. J. G., & Bankar, S. (2020). Biobutanol production from sugarcane straw: Defining optimal biomass loading for improved ABE fermentation. *Industrial crops and products*, 148, 112265.

Qureshi, N., Cotta, M. A., & Saha, B. C. (2014). Bioconversion of barley straw and corn stover to butanol (a biofuel) in integrated fermentation and simultaneous product recovery bioreactors. *Food and Bioprocess Technology*, 92(3), 298-308.

Ranjan, A., & Moholkar, V. S. (2012). Biobutanol: science, engineering, and economics. *International Journal of Energy Research*, 36(3), 277-323.

Ravindran, R., & Jaiswal, A. K. (2016). A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: challenges and opportunities. *Bioresour. Technol.*, 199, 92-102.

Rivas-Astroza, M., Paredes, I., Guerrero, K., Mau, S., Quintero, J., Gentina, J. C., ... & Aroca, G. (2021). Kinetic model of *Clostridium beijerinckii*'s Acetone-Butanol-Ethanol fermentation considering metabolically diverse cell types. *Journal of Biotechnology*, 342, 1-12.

Segovia-Hernández, J. G., Sanchez-Ramirez, E., Alcocer-Garcia, H., Romero-Garcia, A. G., & Quiroz-Ramirez, J. J. (2022). Biobutanol. In *Sustainable Production of Biofuels Using Intensified Processes* (pp. 51-89). Cham: Springer International Publishing.

Sheriff, S. A., Kumar, I. K., Mandhatha, P. S., Jambal, S. S., Sellappan, R., Ashok, B., & Nanthagopal, K. (2020). Emission reduction in CI engine using biofuel reformulation strategies through nano additives for atmospheric air quality improvement. *Renewable Energy*, 147, 2295-2308.

Sindhu, R., Binod, P., & Pandey, A. (2016). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass—An overview. *Bioresour. Technol.*, 199, 76-82.

Singh, K., Gedam, P. S., Raut, A. N., Dhamole, P. B., Dhakephalkar, P. K., & Ranade, D. R. (2017). Enhanced n-butanol production by *Clostridium beijerinckii* MCMB 581 in presence of selected surfactant. *3 Biotech*, 7, 1-7.

Steiner, E., Scott, J., Minton, N. P., & Winzer, K. (2012). An agr quorum sensing system that regulates granulose formation and sporulation in *Clostridium acetobutylicum*. *Applied and environmental microbiology*, 78(4), 1113-1122.

Subramaniam, Y., & Masron, T. A. (2021). The impact of economic globalization on biofuel in developing countries. *Energy Conversion and Management: X*, 10, 100064.

Tashiro, Y., Yoshida, T., Noguchi, T., & Sonomoto, K. (2013). Recent advances and future prospects for increased butanol production by acetone-butanol-ethanol fermentation. *Engineering in Life Sciences*, 13(5), 432-445.

Tracy, B. P., Jones, S. W., & Papoutsakis, E. T. (2011). Inactivation of σ^E and σ^G in *Clostridium acetobutylicum* illuminates their roles in clostridial-cell-form biogenesis, granulose synthesis, solventogenesis, and spore morphogenesis. *Journal of bacteriology*, 193(6), 1414-1426.

Vees, C. A., Neuendorf, C. S., & Pflügl, S. (2020). Towards continuous industrial bioprocessing with solventogenic and acetogenic clostridia: challenges, progress and perspectives. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology: Official Journal of the Society for Industrial Microbiology and Biotechnology*, 47(9-10), 753-787.

Veza, I., Roslan, M. F., Said, M. F. M., Latiff, Z. A., & Abas, M. A. (2021). Physico-chemical properties of Acetone-Butanol-Ethanol (ABE)-diesel blends: Blending strategies and mathematical correlations. *Fuel*, 286, 119467.

Wang, Y., Ho, S. H., Yen, H. W., Nagarajan, D., Ren, N. Q., Li, S., ... & Chang, J. S. (2017). Current advances on fermentative biobutanol production using third generation feedstock. *Biotechnology advances*, 35(8), 1049-1059.

Wen, Z., Ledesma-Amaro, R., Lin, J., Jiang, Y., & Yang, S. (2019). Improved n-butanol production from *Clostridium cellulovorans* by integrated metabolic and evolutionary engineering. *Applied and environmental microbiology*, 85(7), e02560-18.

Wen, Z., Li, Q., Liu, J., Jin, M., & Yang, S. (2020). Consolidated bioprocessing for butanol production of cellulolytic Clostridia: development and optimization. *Microbial biotechnology*, 13(2), 410-422.

Xiao, H., Li, Z., Jiang, Y., Yang, Y., Jiang, W., Gu, Y., & Yang, S. (2012). Metabolic engineering of D-xylose pathway in *Clostridium beijerinckii* to optimize solvent production from xylose mother liquid. *Metabolic engineering*, 14(5), 569-578.

Xin F, Chen T, Jiang Y, Dong W, Zhang W, Zhang M, Wu H, Ma J, Jiang M. Strategies for improved isopropanol-butanol production by a *Clostridium* strain from glucose and hemicellulose through consolidated bioprocessing. *Biotechnol Biofuels*. 2017;10(1):118.

Xin, F., Dong, W., Zhang, W., Ma, J., & Jiang, M. (2019). Biobutanol production from crystalline cellulose through consolidated bioprocessing. *Trends in biotechnology*, 37(2), 167-180.

Xu M, Zhao J, Yu L, Tang IC, Xue C, Yang ST (2015) Engineering *Clostridium acetobutylicum* with a histidine kinase knockout for enhanced n-butanol tolerance and production. *Appl Microbiol Biotechnol* 99(2):1011–1022.

Xue, C., & Cheng, C. (2019). Butanol production by *Clostridium*. *Advances in Bioenergy*, 4, 35-77.

Xue, C., Wu, Y., Gu, Y., Jiang, W., Dong, H., Zhang, Y., ... & Li, Y. (2019). 3.07-Biofuels and Bioenergy: Acetone and Butanol☆. *Comprehensive biotechnology*, 79-100.

Xue, C., Zhao, J., Chen, L., Yang, S. T., & Bai, F. (2017). Recent advances and state-of-the-art strategies in strain and process engineering for biobutanol production by *Clostridium acetobutylicum*. *Biotechnology advances*, 35(2), 310-322.

Yu, L., Xu, M., Tang, I. C., & Yang, S. T. (2015). Metabolic engineering of *Clostridium tyrobutyricum* for n-butanol production through co-utilization of glucose and xylose. *Biotechnology and bioengineering*, 112(10), 2134-2141.

Zhen, X., Wang, Y., & Liu, D. (2020). Bio-butanol as a new generation of clean alternative fuel for SI (spark ignition) and CI (compression ignition) engines. *Renewable Energy*, 147, 2494-2521.

Zverlov, V. V., Berezina, O., Velikodvorskaya, G. A., & Schwarz, W. H. (2006). Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery. *Applied microbiology and biotechnology*, 71, 587-597.

Su Ürünleri İşleme Teknolojisindeki Mevzuatlar ve Gıda Güvenliği

Nermin KARATON KUZGUN¹
Hasan ALTUNTAŞ²

Giriş

Ülkemiz, denizleri ve iç suları ile su ürünleri üretimi açısından şanslı sayılan bir durumdur. Denizlerle çevrili olan ülkemiz, yüzey alanı 25 milyon hektar olan iç sularımızla su ürünleri kaynaklarının aktif bir şekilde kullanımı açısından iyi bir konumdadır. Gelecek yıllarda mevcut kaynakların verimli bir halde kullanılabilmesi için bu kaynakların korunması önem taşımaktadır. Su ürünleri, toplumun hayvansal protein ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayabilecek yüksek değerli bir besin kaynağıdır. Ülkemiz denizlerinde; bek çok balık türü vardır ve bu türlerin 100 tanesi ekonomik öneme sahiptir (Anonim, 2012; Arslan ve Yıldız, 2021).

Ülkemizde, iç su ürünleri için üretim alanı olarak 206 adet baraj gölü, 200 adet göl, 33 adet akarsudan ve 953 adet gölet mevcuttur. Baraj göllerin toplam alanı 342.377, göllerin toplam alanı 906.118, denizlerin toplam alanı 24.607.200 ve göletlerin toplam alanı 15.500 hektar olup, Türkiye'nin toplam olarak faydalandığı su ürünleri üretimi için alan 25.871.195 hektardır (Seçer ve ark, 2003).

Dünyada su ürünleri tüketim alışkanlığı, kişi başına 1961 yılında 9,0 kg civarındayken, 2018 yılında 20,5 kg civarına kadar yükselmiştir. Ülke içinde bölgeler arasında su ürünlerinin tüketim alışkanlıkları farklılıklar gösterir. 2017 yılında gelişmiş ülkeler içerisinde kişi başı su ürünlerinin tüketimi 24,4 kg civarındayken, gelişmekte olan ülkeler içerisinde kişi başı su ürünlerinin tüketimi 19,4 kg, gelişmemiş ülkelere kişi başı olarak su ürünlerinin tüketimi 12,6 kg civarında belirlenmiştir (FAO, 2020).

Bireylerin toplu halde yaşamlarının gerektirdiği kurum, düzen ve gereksinimler onları devlet adı verilen organizasyonu oluşturmaya teşvik etmiştir (Erarslan ve ark., 2021). Siyasal bir kuruluş olan devlet, toplumun üyelerinin varlığını koruma ve tüm örgütlerinin, devam ettirilme noktasında büyük bir yetkiye sahip olmasının yanında, topluluk halinde yaşamının insanların bir mecburiyeti olarak; sosyal ilişkilerin düzenlenmesi, korunmak, güvenlik, işleyişin sektöre uğradığı zamanlarda düzeni sağlayıcı kuralların uygulanması, tespit edilmesi ve kurallara itaat edilmediği durumlarda zor kullanma hakkından faydalanarak kuralların izlenebilirliğinin sağlanması için kurallar konulmuş bir örgüttür (Özcan, 2016; Şimşir, 2017; Erarslan ve ark., 2021).

Hukuk hakkında pek çok tanım mevcut olup, arapça kökeni olan bir kavramdır ve "haklar" anlamı taşımaktadır. Hukuk, insanların bir birleriyle olan ilişkilerini düzene koyan, devlet gücüyle güçlendirilerek uyulması zorunlu kuralların hepsi olarak tanımlanmakla birlikte; aynı zamanda bir kültür kavramı olduğu ve bununla bağlantılı bir şekilde hukukun

¹ Doç. Dr., Munzur Üniversitesi

² Avukat, Elazığ Barosu

tanımının hukuk idaresinde şahısların yönetilmesini ifade eder (Aydın, 2014; Sevim, 2015; Karabal, 2019).

Hukukun işlevleri arasında toplumsal adaleti sağlama, toplum gereksinimlerini karşılama ve düzeni sağlama gibi yasalar bulunmaktadır. Bu anlamda beslenme, fizyolojik bir insan ihtiyacı olup; toplum gereksinimleri arasında bulunan ve insanoğlunun hayatı olan pek çok fonksiyonlarının devam ettirebilmesi bakımından önem arz ettiği bilinen bir gerçektir (Bakkaloğlu ve Güneş 2018). Sağlıklı gıda ürünleri elde edilmesi için üzerinde tartışmaların yükseldiği kaynaklarda belirtilmektedir (Öz ve ark., 2014).

Su ürünleri kanununun, insanlığa hizmet etmek için, toplumun gıda açısından gereksinimlerinin sağlanabilmesi, gıda maddelerinin kalitesinin üzerinde dikkatle ve ivedilikle durulmasının önemini ifade etmektedir. Balık yapısında bulunan proteinler insan vücudundaki dokuların korunması aynı zamanda geliştirilmesi için gerekli olan bütün aminoasitleri barındırır. Balıkta bulunan vitaminin, dokularındaki dağılımı değişken oranlarda olmak üzere toplumun beslenmesinde gerekli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca balık çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin yapısıyla diğer gıda maddelerine kıyasla daha çok tercih nedeni olabilmektedir (Turan ve ark., 2012, Ufuk ve Sarımeahmedoğlu, 2016).

Su ürünleri işleme teknolojisi hakkındaki kanunlar 1380 Sayılı Su Ürünleri Kanununda dokuzuncu bölümden itibaren başlamakta olup bazı önemli maddelere bu seminer çalışmasında değinilmiştir.

Su Ürünleri İşleme Teknolojisi

Su ürünlerini, bozulmaya uğramadan sağlıklı bir şekilde saklayabilmek ve topluma ulaştırmak amacıyla hammaddenin kendine has yapısını göz önünde bulundurarak yapılan teknolojilere ‘su ürünleri işleme teknolojisi’ adı verilir. Su ürünleri işleme teknolojisinde pek çok teknikler mevcuttur. Bunlardan bazıları, dondurulmuş ürün, tuzlama, kurutma, dumanlama, konserve gibi sıralama yapılması mümkündür (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 2008).

Ülkemizdeki su ürünleri hakkındaki faaliyetler tarım sektörü kapsamındadır. Tarım sektörü ise kendi içerisinde; ormancılık ve balıkçılık (su ürünleri), çiftçilik ve hayvancılık, olmak üzere alt sektörlerle ayrılır. Ülkemizin ekonomisinde, tarım sektörü payının ve bu sektör içinde mevcut olan su ürünlerinin payı nispeten düşüktür. Tarım sektöründe ülkenin ekonomisindeki konumu yıllar boyu önemli düşüşler yaşamıştır (Demir, 2008).

Ülkemizde 113 tane büyük ve küçük ölçekli işleme tesisi mevcuttur. Bu işleme tesislerinin büyük kısmı dondurulmuş su ürünleri alanında gelişmiştir. Hijyenik ve teknik şartların açısından Dünya ve Avrupa standartları çerçevesinde uyum sağlayabilen tesislerin sayısı 70 civarındadır (Anonymous, 2000). Mevcut tesislerin 16 adetinde Türkiye’de yenmeyen ve dış pazarlar bakımından rağbet gören çift kabuklu yumuşakçaların işlendiği tesislerdir (İstiridye, Kılı Midye, Beyaz Kum Midyesi, Kara Midye, vb.). Konserve tesisi sayısı olarak, Ton balığı işlenmesine dayalı 2 adet işletme mevcuttur. Son zamanlarda öncelikle kara salyangozu ve kurbağa işleyen tesislerin sayıları önemli artışlar göstermiştir. İşleme tesislerinde kullanılan ve iç sulardan istihsalı yapılan en önemli balık türü ise sudaktır. Başta Alabalık ve salmon türleri, kültür balıkçılığının gelişmesine paralel olarak bu türlerde fileto ve fume olarak değerlendirilmesine yönelik tesisler de devreye girmiştir (Tezcan, 2005).

Su ürünleri işleme teknikleri ile ilgili bazı önemli kanunlar bu çalışmada incelenmiştir.

İşlenecek ve Tüketilecek Su Ürünlerinin Bazı Özellikleri

Su ürünleri işleme tesisi çalışma izni

“Madde 25- Su ürünleri işleme tesisi kuran gerçek ve tüzel kişiler faaliyete geçmeden önce Bakanlığa müracaat ederek çalışma izni almakla yükümlüdürler. Uygun görülen tesislere çalışma izni verilir. Ayrıca, ilgilisi tarafından talep edilmesi halinde, Bakanlıkça yapılan ayrı bir değerlendirme sonucu, Sağlık Kontrol Numarası verilir”.

Bu açıdan, değerlendirme ve işleme tesislerinin faaliyete geçmesi öncesinde faaliyete başlayabilmeleri amacıyla, çalışma için izn almaları, açılması istenen tesiste uygulanması gerekli kuralları tespit etmek ve aktif olan tesisler için bu anlamda yapılması gereken işlemlere netlik getirebilmek amacıyla hazırlanmış belgelerdir (URL-1, 2022).

Tesislerde aranan genel sağlık şartları

“Madde 26- Su ürünleri işleme ve değerlendirme tesislerinde aranan asgari genel sağlık şartları aşağıda gösterilmiştir. Tesis, kapasitesine uygun genişlikte işleme ve kullanım bölümlerine sahip olmalıdır. Bu bölümler, ürünün bir kontaminasyona uğramasını engelleyecek tarzda, ürün alanları ile atık ve kirli materyalin birbirinden net olarak ayrılacağı şeklinde yapılmalıdır. Suyu emmeyen, geçirmeyen, kolaylıkla yıkanabilir ve dezenfekte edilebilir nitelikli bir zemin döşemesine sahip bulunmalı ve zemin atık suların tahliyesine imkan sağlayan bir sistemle donatılmış olmalıdır”.

Duvarlar, dayanıklı ve su geçirmeyen malzemeden yapılmalı, tavan kolaylıkla temizlenebilir ve ürünlerin kontaminasyona uğramaması için bakımlı ve temiz durumda olmaları gereklidir. Kapılar, kolay temizlenen özellikte, sağlam materyal yapısında olmalıdır. İyi bir havalandırma ve aydınlatmaya sahip olmalıdır. Canlı su ürünleri bulunduran tesislerde yaşama şartlarına uygun zehirleyici olmayan, temiz suların aktığı anlar bulunmalı ve işletmede kullanılan işleme tezgahları, araç-gereçler, taşıma konveyörleri ve kaplar korozyona uğramayan, kolayca temizlenebilir özellikte olması gerekir. Bu malzemeler kendi amaçlarından farklı amaçlarda hiçbir şekilde kullanılmaması gerekir. Fakat Bakanlıktan izin alma şartıyla farklı gıda ürünlerinin işleminde kullanılabilir. Sızdırmaz ve korozyona dayanıklı, içlerine atıkların bırakılacağı, iş bitiminde ilgili yerlere nakil edilebilecek, uygun sayılarda atık tankları mevcut olmalıdır. Tesislerde, temiz su yada temizlenmiş basınç içeren deniz suyunu sağlayan özel bir sistem olması zorunludur. Ancak, yukarıda bahsedilen sistemlerde birbirine karışmayan halde, frigorifik tesisi soğutmak, yangınları söndürmek, buhar elde etmek ve benzer durumlar için içilemez suyun bu amaçlarda kullanılmasına da izin verebilir. Tesiste, bir atık suyunun uzaklaştırıldığı tahliye kanalı mevcut olmalı, kuş, kemirgen, böcek gibi canlılara karşı koruyucu önlemlerin olduğu düzenekler oluşturulmalı, yıkanma ile temizlenebilen zeminlerin ve duvarların olduğu, direk olarak işleme kısımlarına açılmayan yeterli sayıda lavabo, tuvalet, soyunma odası mevcut olmalıdır. Lavabolar ellerin dezenfekte edilmesi ve temizlenmesi için gerekli malzemelerden yapılmalıdır. Kullanılan dezenfektanlar ve deterjanlar donanım ve ürün üzerine olumsuz etki oluşturmamalıdır. Personel temiz çalışma kıyafeti giyinmeli ve hijyen koşullarına uymalı ve ayrıca su ürünleri tesisinde çalışanların sağlık açısından düzenli olarak kontrolleri yapıp tıbbi açıdan rapora alınmalıdır. Tesis kapasitesinin 500 kg/gün olan ve daha yukarısında olan işletmelerde, gıda alanında yüksek öğrenimini tamamlamış bir kişinin çalıştırılması mecburidir (URL-1, 2022).

Dondurulmuş su ürünleri

Dondurularak muhafaza tekniği gıdanın uzun müddet bozulmadan depolanabilmesine imkan sağlayan bir konservasyon metodudur. Dondurulmuş gıdalar taze materyalin tüm özelliklerini içerir ve bu özellikleri ile de uzun süre muhafaza eder (Varlık ve ark., 2004). Dondurulmaya alınacak olan su ürünlerinde istenen esas özellik taze olmasıdır. Balıklarda ve kabuklularda ölüm sertliği sona erdiği anda dondurma yapılmalıdır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 2008). Gıdaların yapısında su iki şekilde bulunur. Bunlar serbest ve bağlı sudur. Hücrelerdeki serbest suyun, buz kristalleri haline dönüşmesi ve bundan dolayı mevcut alandaki su aktivitesi ile ısının düşürülmesi sonucu bozulma nedeni olabilecek mikrobiyolojik, kimyasal ve biyokimyasal faaliyetlerin en aza indirgenmesi dondurma teknolojisindeki en temel esaslarıdır (Bilgin, 2003). Genel anlamda dondurarak depolama ve dondurma sırasında kullanılan sıcaklıklar -18°C ve bunun altındaki sıcaklıklardır. Mikrobial bozulmanın başlamadan öncesinde -18°C ve bu sıcaklığın altındaki sıcaklık derecelerinde ürünler depoya alınabilirler. Muhafaza sıcaklığı düştükçe depolama süresi uzar (Varlık ve ark., 2004). Balık, yüksek değerli protein değerine sahip olmasıyla birlikte, özellikle bu bakterilerin sebep olduğu mikrobiyolojik bozulmalara karşı çok hassas bir yapısı vardır (Liston, 1990). Dünya çapında tüketicilerin tercihi gıda maddelerinin doğal hallerine en yakın bir halde olması bakımından geliştirilmektedir. Bundan dolayıdır ki soğuk şartlar altında gıda maddelerinin depolanması daha çok yapılan bir teknoloji olması açısından önem arz etmektedir (Göğüş ve Kolsarıcı, 1992).

Dondurma ile, balık eti yapısında ki proteinlerde denatürasyon devam edebilmektedir. Yani protein moleküllerinde açılma, proteinlerde farklı olan reaktif gruplar ve balığın kasında sekonder reaksiyonlar meydana gelmektedir ve proteinler az oranda çözünürlüklerini kaybedebilmekte, daha düşük enzim aktivitesi söz konusu olabilmektedir. Oluşan değişimler sonucunda ise balık eti fonksiyonel özellikleri önemli değişimlere uğrayabilmektedir. Sıcaklığın düşürülmesi ile gıdalardaki bakterilerin faaliyetleri azaltılır veya durdurulabilir. Normal şartlar altında oluşan biyokimyasal, kimyasal ve fiziksel olaylar mümkün olabildiğince engellenmesi, soğutma ve dondurmanın esas amaçlarıdır. Dondurma bozulmayı tamamıyla durduramaz, ancak belirli bir süre boyunca gecikmesini sağlar (Gökoğlu, 2004). Bütün bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda dondurmanın su ürünleri muhafazasında önemli bir yere sahip olduğu anlaşılmaktadır ve bu konuda mevcut olan mevzuatların önemli kısımlarına aşağıda değinilmiştir.

Madde 28- “Su ürünleri işleme ve değerlendirme tesislerinde aranan donmuş ürünlere ilişkin asgari teknik şartlar aşağıda gösterilmiştir. Dondurulmuş ürünlerin, işlenmiş olsun veya olmasın en az -18°C düzeyinde bulunan bir ortamda dondurularak hazırlanması gerekmektedir. Tesislerin frigorifik yeterliliği, ürünün sıcaklık derecesini süratle belirlenen düzeye düşürmeye ve o sıcaklık derecesinde muhafaza etmeyi sağlayacak şekilde olmalıdır. Depolama yerlerinde kolaylıkla okunabilecek şekilde yerleştirilmiş bir termometre bulunmalı, ısı kayıt grafikleri tutulmalı, ürünün muhafaza edildiği süre içerisinde kontrol edilmelidir” (URL, 2022).

Dondurulmuş su ürünlerinde kullanılan balık kasaları mutlaka metal olmalıdır. Plastik kasalarda kullanılabilir. Ancak plastik kasaların ısı iletkenliği düşük olduğundan sakıncalıdır. Ahşap kasalar hijyenik açıdan çok sakıncalıdır. Zorunlu olmadıkça kesinlikle kullanılmamalıdır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 2008).

İşlenmiş ürünlerin olması gerekentechnik şartları

Konserve

İlk konservenin icadı, Nicolas Appert tarafından cam kavanoz ile 1804 yılında yapılmıştır. Bunun için cam kavanoz içerisine besin maddesi koyup kapattıktan sonra 30-60 dk kaynamakta olan su içerisinde tutmuştur. Bu sayede kavanozdaki gıda maddesininin uzun süre dayandığını görmüştür (Çon ve Gökalp, 1997). Günümüzde konserve teknolojisinde en çok kullanılan madde teneke kutulardır. Kapakları hermetik olarak kapatılıp ısı uygulamasıyla gıda maddeleri daha dayanıklı hale getirilirler (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 2008).

Madde 29)A *Konserve su ürünlerinin hazırlanmasında içme suyu kullanılmalıdır. Isı işlemi, ısıtma süresi, sıcaklığı, doldurma kaplarının büyüklüğü ve benzeri kriterler dikkate alınarak uygun bir şekilde yapılmalı ve patojenik organizmaları tahrip edecek şekilde uygulanmalıdır. Ürünlerin uygun ısı işlemine tabi tutulduğu imalatçı tarafından kontrol edilmelidir.*

Gıda kaynaklı bakterilerin bireyler üzerinde en önemli sağlık problemleri içerisinde yer aldığı bilinmektedir. Bu hususta literatürlerde “botulizm” adı verilen terimi yer almaktadır. Botulizm, *Clostridium botulinum* bakterisi tarafından oluşturulduğu ve hem insanlarda hem hayvanlarda seyreden gıda kaynaklı bir hastalıktır. Aynı zamanda, botulizm ise toksin ihtiva eden gıda maddesininin tüketim ile vücuda alınması olarak tanımlanır (Güran ve Öksüztepe 2012). Isı uygulamasının en önemli nedenlerinden biri, Balığı kutu içerisinde pişirmektir. Bir diğeri ise, bakteri ve enzimleri inaktif hale getirmek ve Isıya en dirençli en önemli bakterilerden biri olan ve yukarda bahsettiğimiz bakteri türü olan *Clostridium botulinum*’a ait bakteri sporları 115°C de 8,7 dk yada 110°C 32 dk.’da öldürülmektedir. Bu yüzden bu sıcaklıklar konserve pişirmede baz alınan sıcaklıklardır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 2008).

Kuru konserve muayenesi yapılırken İnkübasyon testleri yapılmalıdır. Bunun için 7 gün 37°C de ya da 10 gün 35°C de inkübasyon yapılmalıdır. Kaplardaki mevcut ürünün toksikolojik ve mikrobiyolojik muayenesi, tesisin laboratuvarında ya da Bakanlığın ilgili laboratuvarında yapılması gerekmektedir. Günlük olarak üretimi gerçekleştirilen konserve ürünlerinin serilerinden, belirli aralıklarda alınan numuneler üzerinden, kalite kontrollerine bakılmalıdır (URL-1, 2022).

Tütsüleme

Su ürünlerinin işlenmesinde uygulanan teknolojilerinden bir diğeri de tütsüleme yani dumanlama işlemidir. Tütsüleme tekniği ve tütsülenmiş ürünleri tüketen Uzak doğu ülkeleri, Japonya, Avrupa Birliği (AB) ülkeleri, Kanada ile İskandinav ülkelerin de gelişmiş bir şekilde ve yaygın olarak tüketimi yapılmaktadır. Ülkemizde ise tütsülenmiş ürünlerin tüketimi için bahsi geçen ülkelere kıyasla daha çok sınırlı oranlardadır. Fakat son zamanlarda bazı su ürünleri alanındaki işleme tesislerinin bu tekniğe olan merakları artmış durumdadır. Bu su işleme tekniğini kullanarak oluşturdukları ürünleri hem yurt içinde ve hem de yurt dışına daha kar elde ederek pazarlama şansı bulabilmektedirler (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999; Bilgin ve ark., 2007; Korkut, 2008; Kaba ve ark., 2009). Su ürünlerinde tütsü yapılarak muhafaza edilmesi bilinen en eski gıda muhafaza teknolojilerinden biridir. Kabuklular dahil, her türlü et ürününe ve su ürünlerine uygulanabilmektedir (Stolyhwo ve Sikorski, 2005). Önceleri tamamıyla ürünü koruma amaçlı yapılan dumanlama teknolojisi, şimdilerde ürünün lezzetini değiştirme amaçlı ve ürünü farklı şekilde tüketime sunma açısından

yapılmaktadır(Varlet ve ark., 2007). Tütsüleme tekniğindeki amaç, balık hücresindeki suyun bir kısmının ortamdan uzaklaştırılması ve duman içerisindeki bakterisit maddelerin balığa geçmesini sağlayarak bakterilerin gelişmesini engellemektir (Cornu ve ark., 2006).

Tütsüleme ile ilgili yönetmelik ise aşağıda incelendiği gibidir.

Madde 29)B ‘‘Balığın tütsülenmesi için kullanılacak duman sağlayıcı materyal, tütsüleme tesisinden ayrı bir yerde ve ürünleri kontamine etmeyecek şekilde istiflenerek muhafaza edilmelidir.Ürünün tütsülenmesi için gerekli dumanın sağlanmasında boyalı, vernikli, renginden arındırılmış veya koruyucularla kaplı odunların kullanılması yasaktır’’.

Tütsü adıyla bilinen gıda işleme yöntemi bozulma yapan bakterileri öldürür veya bu bakterilerin gelişmelerini engelleyerek onları etkisiz duruma getirmektedir (Kenneth ve Hilderbrand, 2001). Diğer adıyla dumanlama yapılmış gıda ürünü, kış aylarında yaprağını döken sert ağaçların odun yonga ve talaşının yakılmasıyla aracılığıyla elde edilen tütsünün içinde belirli tekniklere uğratarak tuzlama uygulanmış fileto haline getirilmiş taze balıkların tuzlanmasıyla oluşan ürünlere denir. Balıklar ve diğer deniz canlılarının tütsülenmesindeki gaye; önceleri ürünün bozulmalara karşı daha dayanıklı bir hale getirilmesiyeen bugün ise daha çok tütsü koku aroma ve renginin özelliğinden faydalanılarak ürünün duysal niteliklerinin farklılaştırılması ve tüketimin tek düzelikten kurtarılabilmesi içindir. Tütsüleme ile balığın içerdği suyun bir kısmı balık etinden uzaklaştırılır ve tütsüdeki mevcut bakterisit maddeler balığa nüfuz ederek bakterilerin gelişmelerini engellemektir (Gülyavuz ve Ünüsayın,1999).

‘‘Tütsüleme işlemi tamamlandığında ürünler ambalajlanmadan önce, konserve halinde saklanabilmeleri için gerekli sıcaklık derecesine kadar süratle soğutulmalıdır’’.

Tütsüleme işleminde balık tercihi yapılırken, genel olarak yağ oranı yüksek balık türlerinin tercih edilmesine, seçilen balıklarda tazelik aranmasına, tuzlama aşamasında kuru tuzlama yerine salamura tuzlamanın yapılmasına, odundan ziyade odun yonga-talaşlarının ve lezzet açısından sert ağaç yonga-talaşlarının tercih edilmesine ve elde edilen ürünün sıcak haldeyken ambalaj yapılmamasına dikkat edilmesi gerekir. Ek olarak tütsülenmiş balıklar uzun raf ömrüne sahip olabilmesi için tütsüleme aşamasının doğru sıcaklıklarda ve sürede gerçekleştirilebilmesi ve tütsü uygulanmış balıklarda vakum ambalajlan yapıldıktan hemen sonra soğuk depoya alınması gerekir (Kaba ve ark., 2009).

Salamura

Balıklar, avlanma sonrasında muhafaza periyodunda, yılın her mevsiminde tüketilebilmesini için gerekli yollardan biri de balığı tuzlayarak saklamaktır. Çünkü tuzlama yaparak saklamak, pek çok ülkenin uzun yıllardan beri kullanılagelmekte olan ve fazla masraf, ekipman gerektirmeden uygulanabilen bir tekniktir (Tömek ve ark.,1989). Aynı zamanda, dünyada tuzlanmış balık mahsülleri işlenmiş balıklar kategorisinde % 8,2 gibi bir dilimde yer almaktadır (Turan ve Erkoyuncu, 1997). Tuzlama teknolojisi su ürünlerine tuz ile (NaCl) muamele edilmesi tekniğine dayanır. Balık eti içerisine tuz giriyorken su çıkmaktadır ve balıktaki su oranında azalma olmaktadır. Balık eti içerisine tuz girerken suyun çıkması bir ozmos olayı olmakla beraber, çok yoğun ortamdan az yoğun ortama doğru madde akışı prensibine dayanır. Kuru tuz ile muamele edilen balıkların etini terk eden su dışarıya çıktığında balıktaki su oranı düşer, bu olaya plazmoliz adı verilir. Bu düşüş balık etine giren tuz miktarına, bir başka deyişle tuzlama metoduna bağlıdır. Balık etinin içindeki su miktarının düşmesi bakteriyel faaliyetleri etkiler ve bu anlamda kokuşmayı geciktirir. Aynı zamanda tuzun dezenfektan özelliği de bakterilerin yapısını etkileyen bir durumdur. Tuzun yapısındaki Cl⁻ iyonları sterilizasyon etkisini tuza kazandırır. Bu sayede balıktaki bakterilerin hücre yapısını değiştirir ve bakterinin ölümüne sebep olur. Bakteri ölümüne

neden olan tuz yoğunluğu %10 kadardır. Fakat tuza karşı toleransı olan bakteriler de mevcuttur. Bu tür bakterileri inaktif etmek için %15-20 oranlarında tuz bulundurmak gereklidir. Ayrıca tuzlu suyun oksijen çözünürlüğü azalır. Az oksijen yoğunluğunda aerob bakteriler yine olumsuz etkilenecek inaktif olurlar. Ayrıca tuz protein yapısında olan enzimleri de inaktif hale getirdiği için bu tür enzimleri denatüre eder. Enzimlerin denatürasyonu sonucunda da otoliz yavaşlar ve kokuşma gecikir. Fakat tuz oksidaze enzimin aktivitesini arttırdığı için yağların oksitlenmesini hızlandırır. Ancak en önemli etkisi ise tuz balık etine lazzet kazandırır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 2008). Tuzlama ile ilgili yönetmelik ise aşağıda belirtildiği gibidir.

“Ürünlerin salamura veya tuzlama işlemine tabi tutacakları yer tesisin diğer bölümlerinden yeterince uzak bir mesafede olmalıdır. Su ürünlerinin salamurası için kullanılacak olan tuz temiz olmalı ve temiz bir şekilde muhafaza edilmelidir. Bir kez kullanılmış olan tuz bir daha kullanılmamalıdır. Salamura için kullanılan kaplar, salamura işlemi süresi boyunca ürünün kontaminasyona uğramasını önleyecek şekilde yapılmış olmalıdır. Uygulamadan önce salamura kapları ve salamura üretim yerleri temiz durumda olmalıdır”.

İşlenen ve tüketilecek olan su ürünlerinin özellikleri

İçsu kaynakları bakımından zengin olan ve denize kıyısı olan şehirlerde balığa ulaşmak kolay olduğu için, tüketim alışkanlığı da bunun paralelinde gelişim göstermektedir. Fakat bunun tersi olan bir durumda yani denize kıyısı olmayan ve iç su kaynakları bol olan il ve bölgelerde balığa ulaşmak zor olduğu için ve ayrıca zaman aldığı için tüketiciler taze balığa olan ilgisi de bu sebepten dolayı azaltmaktadır. Bundan dolayı tüketim de düşük olmaya devam etmektedir. Balık tüketimin düşük olduğu bölgelerde tüketimi artırmak için özendirici faaliyetlerde bulunulması ve ulaşımın kolaylaştırılması bu amaçla faydalı olacaktır (Arslan ve Yıldız, 2021).

Madde 30- *“Tüketime arz edilecek ve işletmeye ham madde olarak alınacak su ürünleri normal besin değerini kaybetmemiş, kendine özgü renk, görünüş ve kokuda, balıkların pulları sağlam ve deriye yapışmış, etleri sıkı, solungaçlar parlak kırmızı, gözler canlı görünümde, deride bakteriyel orijinli mukoz salgı oluşmamış, deri nemli ve parlak olmalıdır”.*

Yukarıda bahsi geçen özelliğe sahip olmayan su ürünleri uygun görülmediği için işlenememeli ve tüketilmemelidir. İşlenmiş ve taze su ürünlerinde, görülebilen her türlü parazit teşhisi yapılmalı ve bundan dolayı muayenesi yapılmalıdır. Parazit bulunan işlenmiş veya taze su ürünleri, insan tüketimine piyasaya sürülmesinin yasak olduğu yasalarda geçmektedir.

Ambalajlama, etiketleme ve nakliye

Ambalaj, içerisine yerleştirilen ürününü en iyi halde koruyabilen, muhafaza eden taşınması açısından kolaylık sağlayan, istenen oranda ürünün saklanabilmesine olanak sağlayan modern yaşamın bir parçası olan önemli bir maddelerdir. Ambalaj, gıda ürününü üreticiden son tüketim yapan kişilere kadar uzanan dağıtım zincirinde güvenli bir şekilde ulaşmasını sağlanabilen, koruyucu malzemelerin tamamı olarak da tanımlanabilmektedir. Balık genellikle etten çok daha kolay bozulan dayanıksız bir üründür. Bunun başlıca sebebi, balık lipidleri büyük ölçüde doymamış olduğundan oksidatif bozulmaya karşı oldukça hassas olmasıdır. Ayrıca yüksek su aktivitesi (aw) nötral pH ve istenmeyen aroma ve kokuya neden olur (Caner 2021).

Madde 32- “ Ambalajlama, bu ürünlerin kontaminasyonunu önleyecek uygun sağlık koşulları altında yapılmalı, ambalaj malzemeleri su ürünlerinin organoleptik özelliklerini bozmamalı, insan sağlığına zararlı olacak ve ürünlere geçebilecek maddeler içermemelidir. Ayrıca ürünleri yeterince koruyacak sağlamlıkta olmalıdır. Ambalaj malzemeleri tekrar kullanılamaz. Ancak, temizlendikten ve dezenfekte edildikten sonra kullanılabilen, su ve hava geçirmez, çürümeye dayanıklı malzemelerden yapılan özel kaplar bu hükmün dışındadır”.

Ambalaj ekonomik ve sağlıklı olmalı, içindekileri her türlü dış etileden korumalı, içindekilerin kalite ve miktarını tanıtmalı, kalite imajı yaratmalı, muhafaza ve kullanım kolaylığı sağlamalıdır. Ambalaj malzemesi seçerken mamulü koruma, maliyet, görünüm, kalite imajı gibi parametrelere önem verilmelidir. Ambalaj değişimi farklı mamul izlenimi yarattığından, ürünün demode olmasını engeller. Modern ambalajlama raf ömrünü ve güvenliğini arttırarak gıdayı korur (Caner 2021).

“Kullanılmayan ambalaj malzemeleri, kapalı bir alan içerisinde muhafaza edilmelidir. Ürünlerin piyasaya arzında, ilgili standartlarda yer alan ambalajlama kurallarına uyulmalı, ambalaj üzerinde, üretici firma adı, varsa tescilli marka ve adresi, ürün adı, türü, cinsi, kalitesi, sınıfı, imal tarihi ve no’su, son kullanma tarihi, net ağırlığı, yardımcı ve katkı maddelerini belirtir, bir etiket bulunmalıdır”.

Ambalaj materyali, mikroorganizmaların girmesine, yabancı bulaşıkların gıdaya dahil olmasına, yada böceklerin girmesine engel olacak nitelikte olmalıdır. Rutubet ve yağa karşı koruyucu olmalıdır. Işığa karşı koruyucu olmalı, gaz ve kokuyu engelleyici, sıkı kapanabilir, çevre dostu, hafif, ve görünüş estetiği olmalıdır. Ambalaj üzerindeki bilgilerin çoğu, satıldığı ülkedeki yasal gereksinimleri karşılamak zorundadır. Belirli mesajların kanunlar yada müşteriler yüzünden bulundurulması zorunludur (Caner 2021). Bu mesajların bazıları;

1. Ürünün spesifik adı
2. İçerik miktarı
3. Sorumlu ürünün üretim adresi
4. Ürünün çeşidi
5. Ürünün ticari ismi
6. Üretim ve son kullanma tarihi
7. Depolama şartları

“Ürünler, sıcaklığı ve nisbi nemi uygun odalarda muhafaza edilmeli, yeterli korumayı sağlayacak şekilde ambalajlanmadıkça, bu ürünlerin hijyenini etkileyecek veya onları kontamine edecek diğer ürünlerle depolanmamalı ve nakliye edilmemelidir. Taze veya işlenmiş su ürünlerinin nakliyesi için kullanılan araçlar, nakliye sırasında istenilen sıcaklığı muhafaza edecek ekipmanla donatılmalıdır. Nakliye araçlarının iç yüzleri düz ve temizlenmesi kolay olmalı, aynı anda su ürünleriyle, başka ürünlerin birarada taşınması için kullanılmamalıdır. Ürünlerin nakliyesinde ve depolanmasında ilgili standartlara uyulmalıdır”.

Koruma; ambalajın değişmez en önemli fonksiyonu ve sıklıkla en kompleks olanıdır. Geniş bir şekilde ambalajın iklimsel, biyolojik, mekanik, kimyasal ve kötü kullanım zararlarına karşı ürünü koruması gerekir. Ambalajlar özellikle büyük partiler halinde sevkiyata harlanması ekonomik anlamda önemlidir. Taşıma fonksiyonu, ürünlerin üretim noktasından, son tüketici noktasına etkin hareketini gerektirmektedir. Gıda tüketimindeki en

önemli unsurlardan biriside gıda güvenliğidir. Gıdaların bozulmasında genel olarak; mikroorganizmalar, enzimler, çeşitli zararlılar, ve ortam koşulları gibi birbiri ile ilişkili pek çok faktör etkilidir. Gıdanın güvenli bir şekilde stabilitesini korumak için, ürün özellikleri, proses parametreleri (pH, su aktivitesi, enzimler, mikroorganizmalar vb.), ambalaj teknolojisi, dağıtım ve depolama esnasında gıdanın maruz kaldığı ortam, dahil olmak üzere pek çok fonksiyonun etkisi vardır (Caner 2021).

Kontrol

Ülkemizde son zamanlarda Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından yapılmış çalışmalar neticesinde mevcut su ürünleri işleme tesislerinin kalite ve hijyen koşulları bakımından önemli gelişimler kayda alınmış ve profesyonel işletmecilik fikri yaygınlaştırılmıştır.

Madde 33- ‘‘Bakanlık, su ürünleri müstahsillerini, su ürünleri ile iştigal eden tüccar, sanayici, esnaf, ithalatçı ve ihracatçı ile bunların işyerlerini, balıkhaneleri, mezar yerlerini, su ürünleri işleme ve değerlendirme tesislerini, buradan elde edilen ürünleri, istihsal yerlerini, balıkçı liman, barınak, barınma ve çekek yerlerini ve istihsal vasıtalarını teftiş ve kontrol ederek mevzuata göre gerekli işlemleri yapar. Bakanlıkça su ürünlerinin koruma ve kontrolü ile görevlendirilen memur ve hizmetliler 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu ve bu Kanunun bazı maddelerini tadil eden 3288 sayılı Kanun şümulüne giren suçlar hakkında zabıt tutmak, suçta kullanılan istihsal vasıtalarını ve su ürünlerini zaptetmek ve bunları adli mercilere teslim etmekle görevli ve yetkilidirler’’.

İşleme tesislerin Tehlike Analizleri ve Kritik Kontrol Noktaları (HACCP) planı oluşturup bu plan ışığında üretimlerini yapmaları gerekir. HACCP sisteminin işletmede uygulanması ile;

- Mevzuata uygunluğunu sağlamak,
- Sistem dahilinde sürekli olarak güvenilir ürünü üretmek,
- Güvenilir üretim sonrasında gıdanın yine güvenilir olarak muamele edilmesini sağlamak,
- Tüketici güvenilirliğini sağlamak,
- Firmayı kalite kontrol sistemine doğru yönlendirmek,
- Sistemdeki herkesi sorumluluğa ortak etmek ve

— Kaynakların etkili kullanımını sağlamak gibi faydalar sağlayacağı için HACCP sistemi uygulamayan tesislerde bu sistemin uygulaması yetkili şahıslarca sağlanması gereklidir (Tezcan, 2005).

Gıda işletmecisi ihracat amacıyla İşletme Onay Belgesinin bir fotokopisi, kullanma suyuyla ilişkin başlangıç analizi raporu (şebeke suyu kullanılması durumunda Sağlık Bakanlığı tarafından son bir yılda yapılmış analiz raporu) ve güncel HACCP Planının bir örneğinin yer aldığı dilekçe ile işletmede bulunduğu il müdürlüğüne başvuruda bulunması gerekir. Bakanlığın il müdürlüğünde görevli ve Denetim Elemanları Listesinde adı geçen denetim elemanlarından oluşan bir grup, işletmenin, ihracat yapmak için talepte bulunduğu ülkenin hijyen gereklilikleri ve alt yapı bakımından mevzuatına uygun bulunması halinde bu mevzuatta bulunan gereksinimler, 5996 sayılı Kanun ve ilgili Yönetmelikleri neticesinde hazırlanan HACCP uygulamalarını yerinde kontrole giderler. Uygun görülmesi durumunda işletmelerin ihracatı bu sayede iznin alabilmektedirler (URL-1, 2022)

SONUÇLAR

Küreselleşme ve teknolojinin etkisinden dolayı toplumların ekonomik ve sosyal yapılarında ki şahısların beslenme alışkanlıklarına ve balık tüketimine kadar çoğu değişimin olduğu ifade edilebilmektedir. Çağımızdaki en önemli hukuk sorunlarından birisi olan gıda güvenliği olması, bu anlamda su ürünleri mevzuatına ve gıda mevzuatına olan ihtiyacın olduğu ifade edilebilmektedir.

Su ürünleri üretiminin kuralları ihlal etmemesi ölçüsündeki güvenliğin haiz olması gerektiği ve bu anlamda devletin yeterli ve kaliteli gıda ihtiyacının teminatı olması gerektiğinin altı çizilebilir. Ayrıca bu konudaki farkındalığı arttırabilmek için, gıda maddelerinin ambalajından tutun imal ediliş şekli ve tüketiciye ulaştırılincaya kadarki aşamalarda su ürünleri mevzuatı ve gıda mevzuatındaki kurallara uyulması hususlarında ebeveynlerin ilgili sağlık kuruluşlarının, imalat yerlerinin bilinçlendirilmesinin önem arz ettiği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Hampden-Thompson, G. & Galindo, C. (2017) School–family relationships, school satisfaction and the academic achievement of young people. *Educational Review*, 69 (2), 248-265. Doi: 10.1080/00131911.2016.1207613
- Kline, B. R. (2005). *Principles and practice of structural equation modeling* (Second edit). NY: The Guilford Press.
- Nal, M. (2018). *Hastanelerde acil yardım ve afet yönetimi*. Ankara: Akademisyen Kitabevi
- Anonim, (2012). *Su ürünleri sektör raporu*. Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı.
- Anonymous, (2000). Ülkemiz Su Ürünleri Sektörünü Geliştirme Stratejileri, *Tar. Köy. Bak., Kor. ve Kont. Gen. Müd. Yay.*, Yay. No:8, Ankara
- Arslan, G., Yıldız P.O. (2021). Türkiye Su Ürünleri Sektörüne Genel Bakış, Menba Kastamonu Üniversitesi *Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 7(1): 46-57.
- Aydın, K. (2014). *Hak ve Hukuk Kavramı Üzerinde Bir Değerlendirme*. Adam Akademi, 4 (2), 87-106.
- Bilgin Ş. (2003). Farklı işleme yöntemlerine göre dağ alabalığının (*Salmo trutta macrostigma*, D., 1858) kimyasal yapısındaki değişimler. *Doktora Tezi*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta; p. 131.
- Bilgin, Ş., Ertan Ö.O. & İzci L. (2007). Farklı sıcaklıklarda depolanan sıcak dumanlanmış *Salmo trutta macrostigma*, Dumeril 1858'in kimyasal kompozisyonundaki değişimlerin incelenmesi, *Journal of Fisheries Sciences.com*, 1 (2):68-80.
- Caner, C. (2021). *Gıda ambalajlama*, Nobel yayıncılık, 576s.
- Çon A.H. & Gökalp, H.Y. (1997). *Gıda Mikrobiyolojisi*, Pamukkale Üniversitesi, Yayın No:007, 169s.
- Demir, O. (2008). Türkiye Su Ürünleri Yetiştiriciliği ve Yem Sektörüne Genel Bakış. *Journal of Fisheries Sciences* 2(5): 704- 710.
- FAO. (2020). FishStat Plus-Universal software for fishery statistical time series <http://www.fao.org/fishery/statistics/software/fishstat/en>
- Göğüş, A. K. & Kolsarıcı, N. (1992). *Su Ürünleri İşleme Teknolojisi*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 1243, Ders Kitabı: 358; s.260, Ankara.
- Gökoğlu, N. (2004). *Su Ürünleri İşleme Teknolojisi*, Antalya, 157 s
- Gülyavuz, H. & Ünlüsayın, M. (1999). *Su ürünleri işleme teknolojisi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fak.Isparta. 366S.
- Güran, H.Ş. & Öksüztepe, G. (2012). Gıda Kaynaklı Botulizm ve Önemi. *F.Ü Sağlık bilimleri Veterinerlik Dergisi*, 26 (3), 191-195.
- Kaba, N. Özer Ö. & Söyleyen B., (2009). Dumanlama İşleminin Balık Kalitesine ve Raf Ömrüne Etkisi, XV. *Ulusal Su ürünleri sempozyumu*, 01-04 Temmuz 2009, Rize
- Karabal, A. (2019). Gıda Mevzuatı ve Gıda Güvenliği. *International Journal of Social and Humanities Sciences (IJSHS)*, 3(1), 179-198
- Korkut, S. (2008). Dumanlanmış Kadife Balığı (*Tinca tinca* L., 1758)'nın farklı paketlerde buzdolabı koşullarında muhafazası sırasında meydana gelen bazı kimyasal ve

mikrobiyolojik değişimler.Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon,73s.

Liston, J. (1990). *Microbial Hazards of Seafood Consumption*, Food Technology, 44(12):56-62.

Seçer, S. Korkmaz, A. Ş. Yavuzcan, H. Atar, H.H. & Polatsü, S. (2003). *Su Ürünleri Üretimi:Avcılık ve Politikalar*, <https://docplayer.biz.tr/27488870-Su-urunleri-uretimi-avcilik-ve-politikalar.html>

Sevim, B. (2015). Gastronomi ve Aşçılık Programlarında Gıda Güvenliği ve Donanım Alt yapısının Değerlendirilmesi. *U.a Alanya İşletme Fakültesi Dergisi*, 7(1), 59-67.

Stolyhwo, A. & Sikorski, Z.E. (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in smoked fish-a critical review. *Food Chemistry* 91, 303-311.

Şimşir, M. (2017). İslam Devletinin İlk Kuruluş ve Kurumsallaşma Süreci, *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, Sayı 38.

Tezcan M. (2005). Konya’ daki su ürünleri işleme tesislerinin yapısal analizi ve verimliliklerinin değerlendirilmesi, *Yüksek lisans tezi*, Zootekni anabilim dalı, 31s.

Tömek, O. Saygın, A. & Serdaroğlu, M.G. (1989). Lakerda Üretiminde Yağın Oksidasyonunu Önleyici Teknikler, I. *Uluslararası Gıda Sempozyumu*, Nisan, Bursa, Bildiri Kitabı: 428-437.

Turan, F. Gürağaç, R. & Sayın, S. (2012). *Su ürünleri yetiştiriciliğinde esansiyel yağlar*. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 5(1): 35-40.

Turan, H. & Erkoyuncu, İ. (1997). Farklı tuzlama yöntemlerinin değişik balıklarda kalite ve saklama süresine etkileri. M.Ü. *Su Ürünleri Fakültesi, Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümü*, Sinop.

Ufuk, D., Sarımehtetoğlu B., 2016. Balık Etinin Muhafazasında Soğutma ve Dondurma Yöntemleri. *Erciyes üniversitesi veteriner fakültesi dergisi Derleme*, (2), 151-158.

URL-1, 2022.
<https://www.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Mevzuat/Genelgeler/suurunlericalismaiznigenelge.pdf>

URL-2, 2022.
<https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=4988&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>

Varlet, V. Serot, T. Monteau, F. Le Bizec, B. & Prost, C. (2007). Determination of PAH profiles by GC-MS/MS in salmon processed by four cold-smoking techniques. *Food Additives and Contaminants*, 24(7): 744–757.

Varlık, C. Erkan, N. Özkan, Ö. Mol, S. & Baygar, T. (2004). *Su ürünleri işleme teknolojisi*, İstanbul Üniversitesi yayın no:4465, İtanbul, 491.

***Galleria mellonella* (L.) (Lepidoptera: Pyralidae) Pupalarının Eşeyssel Yönden Bazı Biyolojik Parametrelerinin Karşılaştırılması**

Ata ESKİN¹

Giriş

Arıcılıkta, arılar üzerinde doğrudan zararlı bir etkisi olmasa da ekonomik kayıplara neden olan büyük mum güvesi (*Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae), büyük ölçüde bal ve polen bulunduran depolanmış peteklerde zarar yapmaktadır (Bağçe, 2009). *G. mellonella* larvaları 5-10 gün içerisinde yumurtalardan çıkarlar. Petek içerisindeki polen ve balmumu ile beslenirler. Larvalar pupa evresine gelinceye kadar 8 kez gömlek değiştirirler ve totalde süresi sıcaklık, besin ve nem durumuna göre 1-5 ay arasında sürer (Özer, 1961, Ali ve ark., 1973). Larva evresini takiben pupa safhası başlar. Bunun gerçekleşmesi için koruyucu kozaları içerisinde larvalar durup, pupa evresine geçiş yaparlar (Ramaraio ve ark. 2012). Öncelikle, pupa rengi sarı-turuncu renktedir ancak pupal dönemin sonlarına doğru rengi koyulaşır. Yine ortam şartlarına bağlı olmak üzere bu dönemin süresi 8-14 gündür (Özer, 1961, Ali ve ark., 1973). Erkek ve dişi bireyler açısından değerlendirildiğinde, dişi pupa, sekizinci karın segmentinde bursa copulatrix için bir açıklığı temsil eden yarıklı bir sternum'a sahip iken erkekte ise bu yoktur ancak bunun yerine dokuzuncu ventral tarafında küçük bir çift dış yuvarlak yumru bulunur (Kwadha ve ark. 2017).

Tripan mavisi, hücre kültürü deneylerinde, tripan mavisi ile etiketlenen ölü hücreler (nekrotik) ile görünüşte herhangi bir lekelenme içermeyen canlı hücreleri ayırt etmek için rutin olarak kullanılır. Söz konusu kimyasal madde, ölü hücreleri belirgin bir mavi renge boyarken, canlı hücreler ise şeffaf olarak kalmaktadır (Kerschbaum ve ark. 2021).

Memelilerin doğuştan gelen bağışıklık sistemi evrimsel olarak eskidir ve böceklerin bağışıklık tepkisine birçok hücrel ve sıvısal benzerlik gösterir. Böceklerin hücrel bağışıklık tepkisine, patojenleri fagositoz ve öldürme yeteneği sergileyen hemositler aracılık eder (Sheehan ve Kavanagh, 2018). Hemositlerin, gelecekte çevresel kirleticilerin toksik etkilerini değerlendiren sistemlerin oluşturulmasında, yardımcı bir unsur olarak iyi sonuçlar verebilmesi sayesinde etkili bir biyoindikatör olacağını vurgulayan çalışmalar mevcuttur (Guria 2020). Bu bağlamda, *G. mellonella* hemositlerinin, kimyasal maddelere karşı göstermiş olduğu stres yanıtı, toksikoloji alanındaki çalışmalarda bir biyoindikatör olarak kabul gördüğüne dair çalışmalar da bulunmaktadır (Çelik ve ark. 2023).

Hemositlerin, yoğunluğundaki dalgalanmalar (artış veya azalışlar), bağışıklık tepkisinin göstergesi olarak tanımlanabilmektedir (Banville ve ark. 2012). Daha önce gerçekleştirmiş olduğumuz bir çalışmada *G. mellonella*'nın larval hemosit yoğunluğu, ml'de ortalama olarak $26.42 \pm 3.07 \times 10^6$ olarak belirlenmiştir (Eskin, 2022). Yine gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise böceğin pupa hemosit sayısı ortalaması ml'de 560×10^4 olarak belirlenmiştir (Tunçsoy ve Özalp 2015). Literatürde, erkek ve dişi pupaların ayrı ayrı olmak üzere toplam hemosit sayılarını, ölü hemosit yüzdelerini, pupa ağırlığı ve pupa olma süreleri arasındaki farklılıkları karşılaştırmalı olarak hepsinin bir arada değerlendiren bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacını; *G. mellonella*'nın erkek ve dişi pupaları arasındaki pupa olma süresi, pupa ağırlığı, toplam hemosit sayısı ve ölü hemosit yüzdesinin belirlenmesi

¹ Dr. Öğr. Üyesi, ORCID: 0000-0002-7953-654X, Avanos Güzel Sanatlar Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Avanos, Nevşehir.

oluşturmaktadır. Çalışmada elde edilen verilerin, söz konusu böcek üzerinde gerçekleştirilecek fizyolojik, morfolojik ve biyolojik çalışma alanlarında araştırmacılara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Pupaların Elde Edilmesi

G. mellonella böcek kültürünün devamı 27 ± 2 °C ve % 60 ± 5 bağıl nem şartlarında olmak üzere Avanos Güzel Sanatlar Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Laboratuvarı'nda sağlandı. Deneylerde kullanılacak olan pupaların elde edilebilmesi için ergin dişi ve erkek bireyler yumurta bırakmak üzere içerisinde pellür kağıdı bulunan cam kaplara alındı. Üzerinde yumurta bulunan kağıtlar kesilerek içerisinde kararmış petek bulunan 1 litrelik cam kavanozlara alındı ve kavanozlar Amerikan bezi ve delikli metal kapaklar ile kapatıldı.

Toz hale getirilmiş ve kararmış balmumu içerisine bırakılan yumurtalardan çıkan larvalardan son evreye ulaşanlar ($0,18 \pm 0,02$ g), pupa olmak üzere, üzerinde delikler bulunan 20 ml hacimdeki sos kaplarına alındı. Sağlıklı bir şekilde elde edilen canlı, 2 gün yaşındaki pupalardan her bir tekerrürde 5 adet olmak üzere 3 tekerrürlü toplamda 15 adet pupa'nın; pupa olma süresi, pupa ağırlığı, erkek ve dişi cinsiyet bilgileri, total hemosit sayısı ve ölü hemosit yüzdesine ait verileri kaydedildi. Erkek ve dişi pupa ayrımları morfolojik özelliklerine stereo mikroskopta altında Kwadha ve ark. 2017'ye göre yapıldı.

Erkek ve dişi bireylerden oluşan pupaların toplam hemosit sayılarının belirlenebilmesi için mikropipet kullanılarak pupaların baş ön bölgesinden 3 ul hemolimf toplandı. Elde edilen hemolimf, içerisinde 27 µL hacimde bir antikoagülan solüsyon olan fosfat tamponlu tuz çözeltisi (ilave olarak %0.01 oranında Trypan mavisi boyası ihtiva eden PBS-Sigma Aldrich) bulunan eppendorf tüplerine aktarıldı (Tojo ve ark., 2000; Teramoto ve Tanaka, 2004). Pipet ile karışımın homojen olması sağlandı ve boyanın ölü hemositlere nüfuz edebilmesi için 5 dakika süre tutuldu. Karışımdan, 10 ul hücre süspansiyonu alınarak Neubauer Hemositometre (MC, Qiujiing, 02,270,113, Çin)'ye yüklendi. Hemositlerin sayımları SWIFT marka ışık mikroskobu kullanılarak gerçekleştirildi.

Toplam hemosit sayısı aşağıdaki formüle göre gerçekleştirildi.

Hücre sayısı / ml = Büyük karede saydığımız hücre sayısı x Sulandırma katsayısı (10) x 10^4 (Prescott ve Breed, 1910).

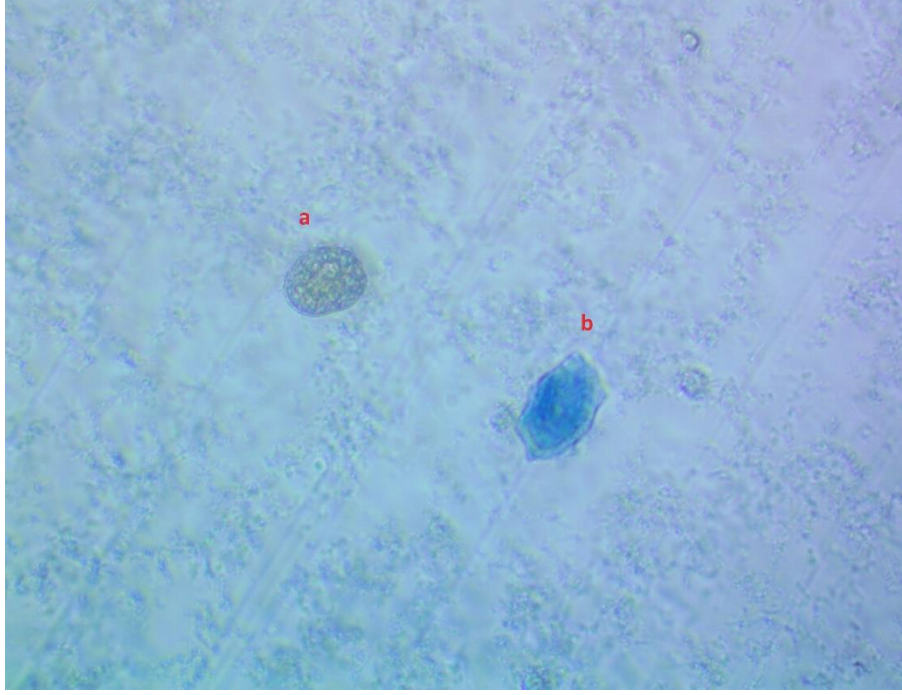
Toplam hemosit sayımları gerçekleştirilirken aynı zamanda canlı ve ölü hemosit sayımları da yapıldı. Ölü hemositlerin nükleusları Trypan mavisi boyası ile maviye boyanarak bu hücreler ölü, nükleusları boyanmayan hücreler ise canlı olarak kaydedildi (Şekil 1). Sonuçlar Tablo 1'de verildi.

İstatistiksel Analizler

Erkek ve dişi pupalardan elde edilen verilere ait ortalamalar (pupa olma süresi, pupa ağırlığı ve pupa hemosit sayısına ait veriler) arasındaki istatistiksel farklılıklar Mann Whitney U testi ile belirlendi. *G. mellonella*'nın, ölü hemosit yüzdesine ait verilerin istatistiksel olarak karşılaştırılmasının yapılabilmesi için varyans analizlerinde yüzde olarak verilen tüm değerler, analizlerden önce arcsinüs karekökleri alınarak normalleştirildikten sonra istatistiksel analizlere tabii tutuldu (Tukey Test). Sonuçlar yüzde olarak sunuldu. Veri analizinde SPSS istatistik programı (SPSS, versiyon 20.0, SPSS Science, Chicago, IL) kullanıldı. Tüm istatistiksel değerlendirmelerde $P < 0.05$ anlamlı olarak kabul edildi.

Sonuçlar

Pupadan elde edilen ölü ve canlı hemositlere ait görüntü aşağıda Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. *G. mellonella* pupa hemositleri; a: canlı hemosit, b: ölü hemosit (400x).

Erkek ve dişi pupalardan elde edilen verilere ait ortalamaların (pupa olma süresi, pupa ağırlığı, pupa toplam hemosit sayısı ve ölü hemosit yüzdesine ait veriler) istatistiksel sonuçları aşağıda Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. *G. mellonella* Pupalарının Eşeyssel Yönden Bazı Biyolojik Parametrelerine Ait Veriler

Cinsiyet*	Pupa olma süresi (Gün) (Ortalama $\pm$ SH)**	Pupa ağırlığı (mg) (Ortalama $\pm$ SH)***	Toplam hemosit sayısı (ml/Toplam Hemosit Sayısı $\times 10^5$) (Ortalama $\pm$ SH)****	Ölü hemosit sayısı yüzdesi (%)*****
Erkek (♂)	9 $\pm$ 2,17 ^a	79,33 $\pm$ 32,39 ^a	84,60 $\pm$ 46,72 ^a	8,11 ^a
Dişi (♀)	8,8 $\pm$ 2,00 ^a	89,26 $\pm$ 16,84 ^b	96,40 $\pm$ 39,28 ^a	7,39 ^a

* Değerler, her birisi 15 pupadan oluşan üç tekerrürün ortalamasıdır. ** Mann Whitney U Test, P(>0,05), *** Mann Whitney U Test, P(<0,05), **** Mann Whitney U Test, P(>0,05), ***** Tukey Test, P(>0,05).

Gerçekleştirmiş olduğumuz bu çalışmada, pupa olma süresi ortalaması erkek bireylerde 9 gün olarak belirlenirken, söz konusu değer dişi pupalarda 8,8 olarak kayıt edilmiştir. Elde edilen bu değerler istatistiksel olarak farklı bulunmamıştır ($\chi^2 = 0,011$, df= 1, P= 0,935) (Tablo 1).

Pupa ağırlığı bakımından dişilerin pupa ağırlığı ortalaması, erkeklerdem daha yüksek bulunmuştur. Pupa ağırlığı ortalaması erkek bireylerde 79,33 mg, dişi bireylerde ise 89,26 mg olarak bulunmuş olup, her iki değer istatistiksel açıdan önemli düzeyde farklı bulunmuştur ($\chi^2 = 7,001$, df= 1, P= 0,008) (Tablo 1).

Erkek bireylere ait pupalar ile dişi bireylere ait pupaların toplam hemosit sayıları ortalamaları arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde bir fark bulunmamıştır ($\chi^2=0,910$, $df=1$, $P=0,340$) (Tablo 1).

Son olarak, ölü hemosit sayısı yüzde değerleri; pupa olma süresi ve toplam hemosit sayısı sonuçlarına benzer olarak, erkek ve dişi pupalarda bir birine çok yakın değerlerde elde edilmiş olup, değerler istatistiksel olarak farklı bulunmamıştır ($df=1$, $F=0,552$, $P=0,464$) (Tablo 1).

Tartışma

Günümüzde, *G. mellonella*'nın larva aşamasında, cinsiyete özgü dış morfolojik karakterlerin bulunmaması nedeniyle erkek ve dişi olarak cinsiyet ayrımı henüz mümkün değildir (Kwadha ve ark. 2017). Bu yüzden, bilimsel araştırmalarda erkek ve dişi bireyler ile ilgili gerekli karşılaştırmaların yapılabilmesi için en erken pupa evresinden çalışmaya başlanması gerekmektedir.

Bu çalışmada elde etmiş olduğumuz veriler, daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalar ile karşılaştırılacak olduğunda, pupa bazında erkek ve dişi ayrımının yapılmadığı, kararmış bal mumu ile beslenerek pupa evresine ulaşan *G. mellonella* larvaları ile gerçekleştirmiş olduğumuz başka bir çalışmada pupa gelişme süresi ortalaması 13,44 gün ve pupa ağırlığı 110 mg olarak tespit edilmiştir (Eskin ve Nurulloğlu, 2022). Avan ve Uğur 2020 yılında farklı yapay besin ortamlarının *G. mellonella* 'nın canlı kalma oranlarına ve büyüklüklerine etkilerini değerlendirmiş oldukları bir çalışmada, pupa ağırlıklarını ortalama olarak dişilerde 88-162 mg, erkeklerde ise 74-109 mg aralığında tespit etmişlerdir. Gerçekleştirmiş olduğumuz bu çalışmada, erkek pupa ağırlığı ortalaması 79,33 mg ve dişi pupa ağırlığı ise 89,26 mg olarak belirlenmiş olup (Tablo 1), sonuçlar Avan ve Uğur 2020 ile uyum göstermiştir.

Tablo 1'deki verilere göre, pupa ağırlığı ortalaması dişi bireylerde erkeklerle göre daha yüksek çıkmış olup, söz konusu değerler istatistiksel olarak da anlam düzeyinde farklılık göstermiştir ($\chi^2=7,001$, $df=1$, $P=0,008$). Değerlerin bu şekilde farklı çıkmasının bir nedeni ise ağırlık haricinde, morfolojik olarak dişi pupaların ortalama boyutlarının, erkek pupanınkinden önemli ölçüde daha büyük olmasıdır (Wojda ve ark. 2020).

Gerçekleştirmiş olduğumuz bir çalışmada *G. mellonella*'nın larval hemosit yoğunluğunun, ml'de ortalama olarak $26,42 \times 10^6$ olarak belirlendiği yukarıda belirtilmişti (Eskin, 2022). Bu çalışmada *G. mellonella*'nın pupa hemosit yoğunluğu ml'de erkek pupalarda: $84,60 \times 10^5$, dişi pupalarda ise $96,40 \times 10^5$ olarak daha az yoğunlukta belirlenmiştir. Jones (1962), holometabol böceklerde, larvadan, pupaya ve pupadan da ergine doğru bir değerlendirme yapıldığında, hemosit yoğunluğunun, larvada pupaya göre daha fazla, pupada da ergine göre daha fazla hemosit yoğunluğu olduğunu bildirmiştir. Dolayısıyla iki farklı çalışmamızda, hemosit yoğunluğunda elde edilen bu farklı total hemosit miktarının nedeni bu şekilde açıklanabilir (Eskin, 2022).

G. mellonella larvaları ile Trypan mavisi boyası kullanarak gerçekleştirdiğimiz başka bir çalışmada (Eskin, 2022), kontrol grubuna saf su verilen larvaların hemositlerinde % 2,92 oranında ölü hemosit yüzdesi saptanmış olup, bu çalışmada ise erkek ve dişi pupalarda, % 8-11-7,39 aralığında belirlenmiştir (Tablo 1). Bu durumun nedeni şu şekilde açıklanabilir; bilindiği üzere tam metamorfoza uğrayan böceklerde hücre ölümü hayati öneme sahiptir. Larva ve pupa geçiş sürecinde, larva doku ve organlarının yeniden şekillendirilmesi veya çıkarılması, böylece yetişkinin vücut yapısının oluşmasına katkıda bulunulması noktasında rol alan; otofaji, apoptoz ve nekroz gibi hücre ölüm tiplerinin böcekte faal olmasından kaynaklı olabilir (Coşkun ve Özgür 2011; Tettamanti & Casartelli 2019). Nekrotik hücreleri tespit eden Trypan mavisi boyasının, bu çalışmada %7-8 oranlarında ölü hemosit yüzdesini erkek ve dişi pupalarda belirlemesi, ergin olmaya hazırlanan *G. mellonella* pupalarında, nekrotik ölüm hücre tipi

mekanizmasının pupada görev alması nedeniyle gerçekleştiği söylenbilir (Tablo 1) (Kerschbaum ve ark. 2021).

Sonuç itibari ile *G. mellonella*'nın erkek ve dişi pupaları ayrı ayrı olmak üzere pupa olma süresi, pupa ağırlığı, toplam hemosit sayısı ve ölü hemosit yüzdesi belirlenerek, eşeysel olarak istatistiksel karşılaştırmaları bu çalışmada yapılmıştır. Çalışmaya ait sonuçların, model deney organizması olarak literatürde yer alan *G. mellonella* üzerinde çalışma yapan araştırmacılar için veri sağlaması noktasında faydalı olacağını düşünüyoruz.

KAYNAKLAR

- Ali, A.D., Bakry, N.M., Abdellatif, M.A., El-Sawaf, S.K. (1973). The control of Greater Wax Moth, *Galleria mellonella* L., by chemicals I. Susceptibility of the Wax Moth larvae and honey-Bee workers to certain chemicals *Z. Ang. Entomology*, 74, 170-177.
- Avan, M., Uğur. A. (2020). Farklı yapay besin ortamlarının *Galleria mellonella* (L.) (Lepidoptera: Galleriidae)'nın canlı kalma oranlarına ve büyüklüklerine etkileri. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8(1), 21-31. Doi: 10.33202/comuagri.593671
- Bağçe, A. (2009). Arıcılıkta kullanılan temel peteklerde naftalin kalıntısının belirlemesi üzerinde bir araştırma (Master's thesis, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Banville, N., Browne, N., & Kavanagh, K. (2012). Effect of nutrient deprivation on the susceptibility of *Galleria mellonella* larvae to infection. *Virulence*, 3(6), 497-503.
- Coşkun, G., & Özgür, H. (2011). Apoptoz ve nekrozun moleküler mekanizması. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 20(3), 145-158.
- Çelik, C., Stanley, D., & Büyükgüzel, E. (2023). Genotoxic effects of oxyclozanide on hemocytes of *Galleria mellonella* (Lepidoptera: Pyralidae) larvae. *Turkish Journal of Zoology*, 47(3), 147-154. Doi: 10.55730/1300-0179.3126.
- Eskin, A. (2022). Effects of silicon dioxide nanoparticles (SiO₂ NPs) on total hemocyte count and hemocyte viability of *Galleria mellonella*. *International Journal of Tropical Insect Science*, 42(3), 2617-2623. Doi: <https://doi.org/10.1007/s42690-022-00790-x>.
- Eskin, A., & Nurullahoğlu, Z. U. (2022). Effects of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) on the biology of *Galleria mellonella* L.(Lepidoptera: Pyralidae). *The Journal of Basic and Applied Zoology*, 83(1), 54. Doi: <https://doi.org/10.1186/s41936-022-00318-2>.
- Guria, S. (2020). Threats of arsenic on morphological shift of hemocytes of molluscs: A hint towards arsenic-induced cell death. *Romanian Journal of Biology-Zoology*, 65(1-2), 99-106.
- Jones, J. C. (1962). Current concepts concerning insect hemocytes. *American Zoologist*, 209-246.
- Kerschbaum, H. H., Tasa, B. A., Schürz, M., Oberascher, K., & Bresgen, N. (2021). Trypan blue—Adapting a dye used for labelling dead cells to visualize pinocytosis in viable cells. *Cell. Physiol. Biochem*, 55, 171-184.
- Kwadha, C. A., Ong'amo, G. O., Ndegwa, P. N., Raina, S. K., & Fombong, A. T. (2017). The biology and control of the greater wax moth, *Galleria mellonella*. *Insects*, 8(2), 61. Doi: <https://doi.org/10.3390/insects8020061>.
- Özer, M. (1961). Arı kovanlarında önemli zarar yapan bal mumu güvesinin (*Galleria mellonella*) morfoloji, biyoloji ve yayılışı üzerinde araştırmalar. Tarım Bakanlığı, Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü, *Bitki Koruma Bölümü*, 2(12), 26-35.
- Prescott S. C., Breed R. S., (1910) The Determination of the number of body cells in milk by a direct method. *American Journal of Public Hygiene*, 663-664.
- Ramarao, N., Nielsen-Leroux, C., Lereclus, D. (2012). The insect *Galleria mellonella* as a powerful infection model to investigate bacterial pathogenesis. *Journal of Visualized Experiments*, 70, 4392. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1780880>.
- Sezer, B., & Ozalp, P. (2015). Effects of pyriproxyfen on hemocyte count and morphology of *Galleria mellonella*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(2a), 621-625.

Sheehan, G., & Kavanagh, K. (2018). Analysis of the early cellular and humoral responses of *Galleria mellonella* larvae to infection by *Candida albicans*. *Virulence*, 9(1), 163-172. Doi: 10.1080/21505594.2017.1370174.

Teramoto T, Tanaka T (2004) Mechanism of reduction in the number of the circulating hemocytes in the *Pseudaletia separata* host parasitized by *Cotesia kariyai*. *Journal of Insect Physiology* 50, 1103–1111. <https://10.1016/j.jinsphys.2004.08.005>.

Tettamanti, G., & Casartelli, M. (2019). Cell death during complete metamorphosis. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 374(1783), 20190065.

Tojo S., Naganuma F., Arakawa K. ve Yokoo S. (2000). Involvement of both granular cells and plasmatocytes in phagocytic reactions in the Greater Wax Moth, *Galleria mellonella*. *Journal of Insect Physiology*, 46, 1129-1135. PMID:10817839.

Wojda, I., Staniec, B., Sułek, M., & Kordaczuk, J. (2020). The greater wax moth *Galleria mellonella*: biology and use in immune studies. *Pathogens and disease*, 78(9), ftaa057. Doi: 10.1093/femspd/ftaa057.

Dijital Patoloji Alanında Derin Öğrenme Yaklaşımları

İsmail İŞERİ¹

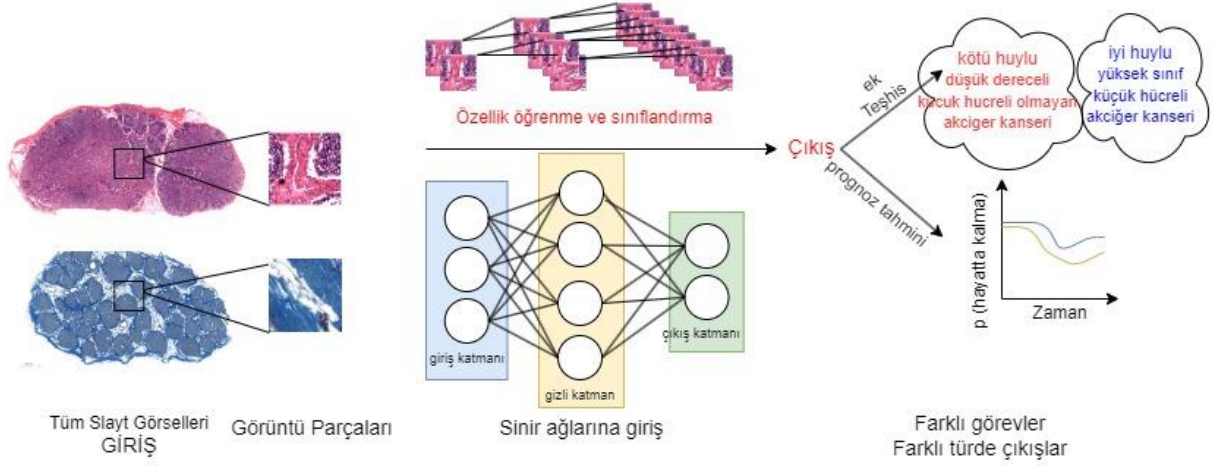
Giriş

Yapay zekâ insan müdahalesini en aza indirmek üzere, bir görevi esas olarak bir bilgisayarla gerçekleştirmek anlamına gelen genel bir terimdir. Amacı bilgisayarların düşünme biçimimizi taklit etmesini sağlamak, modern ve hızlı yaşamlarımızda iş verimliliğimizi arttırmaktır. Yapay zekanın patolojideki uygulamaları teşhis doğruluğunu iyileştirmeye katkıda bulunurken, patoloğların iş yükünü de azaltarak üst düzey karar verme görevlerine ek zaman harcamalarını sağlar. Aynı zaman da onkolojideki hassasiyeti de arttırmaktadır. Patolojinin dijital alanda ilerlemesi ve algoritma yapılarının teknolojiyle gelişmesiyle birlikte yapay zekanın (AI), özellikle de derin öğrenme (DL) tabanlı yapay zekanın patolojideki kullanımı artmaya başlamıştır. DL tabanlı algoritmalar tümör patolojisindeki çeşitli görevleri yürütmek için geliştirilmiştir. Bu görevler örneğin, tümör teşhisi, alt tiplendirme, derecelendirme, evreleme ve prognostik tahmin ve ayrıca patolojik özelliklerin, biyobelirteçlerin ve genetik değişikliklerin tanımlanmasıdır. Derin öğrenme iç içe nöron katmanlarından oluşan bir makine öğrenimi yöntemidir (Chang H. Y. VD., 2019). Derin öğrenme yapısı birden fazla özellik seviyesinin öğrenilmesine dayanmaktadır. Üst seviyelerdeki özellikler alt seviyelerdeki özelliklerden oluşturularak hiyerarşik bir yapı oluşturulur. Oluşturulan yapı, soyutlamanın farklı seviyelerine karşılık gelen birden çok temsil seviyesini öğrenir. Verinin temsiline öğrenmeye dayalı oluşturulan bu yöntem derin öğrenmenin temelini oluşturmaktadır. Bir görüntünün temsili; piksel başına yoğunluk değerlerinin bir vektörü veya kenar kümeleri, özel şekiller gibi özelliklerdir. Derin öğrenmenin en büyük avantajlarından biri manuel olarak özellik çıkarmak yerine denetimli/denetimsiz özellik öğrenmesi veya hiyerarşik özellik çıkarımı için etkin algoritmalar kullanılmasıdır. Derin öğrenme algoritmaları, özellikle evrim ağları, tıbbi görüntüleri analiz etmek için hızla tercih edilen bir metodoloji haline gelmiştir. Ultrason görüntülerinden hastalık teşhisi de bunlardan biridir. Çeşitli hastalık türlerinin ultrasonografi görüntülerinin analizi derin öğrenme yöntemi ile analiz edilebilmektedir. Tiroid malignitesi de bu hastalıklardan biridir. Tiroid ultrasonografi görüntülerinden malign ve benign tiroid nodüllerini ayırt etmek için makul ve etkili bir yöntem geliştirilmeye çalışılmış ve pozitif olanlardan görüntü sınıflandırmasını geliştirecek teknikler geliştirilmeye başlanmıştır, derin öğrenme algoritmaları da bunlardan biridir. Tiroid kanseri, tiroid bezinden kaynaklanan nadir bir malignitedir. Genellikle tiroid nodülü olan hastalarda bulunur. Maligniteyi değerlendirmenin yollarından biri tiroid ve boyun ultrasonografisidir. Tiroid nodülü genel olarak palpasyonla veya ultrason görüntülemeye tespit edilmektedir.

Örüntü tanıma veya makine öğrenimi yaklaşımı son yıllarda oldukça popüler hale gelmiştir ve piyasada bulunan birçok başarılı tıbbi görüntü analiz sisteminin temelini oluşturmaktadır. Böylece, tamamen insanlar tarafından tasarlanan sistemlerden, özellik vektörlerinin çıkarıldığı örnek veriler kullanılarak bilgisayarlar tarafından eğitilen sistemlere doğru bir kayma görülmüştür. Patolojideki dijitalleşmenin gelişimi ve bilgisayar görüşündeki son teknoloji algoritmalarının ilerlemesi, yapay zekanın ve derin öğrenmenin tümör patolojisindeki kullanımına olan ilgiyi arttırmıştır. Yapay zeka uygulamalarının patolojideki kullanımı yalnızca teşhis doğruluğunu ve nesnelliği arttırmakla kalmaz aynı zamanda

¹ Dr.Öğr.Üyesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Orcid: 0000-0002-0442-1406

patologların iş yükünü azaltarak karar verme sürecine zaman ayırmalarını sağlar. Patolojideki AI modelleri, uzman sistemlerden geleneksel makine öğrenimine ve sonrasında derin öğrenmeye doğru geliştirilmiştir. Geleneksel makine öğrenimi yaklaşımında uzman deneyimine dayalı özellikleri tanımlamaya ihtiyaç duyarken, derin öğrenme yapısında doğrudan ham veriler kullanılır ve birden çok gizli katmana sahip bir çıktı katmanından yararlanır (Şekil.1) (Jiang Y. VD., 2020).

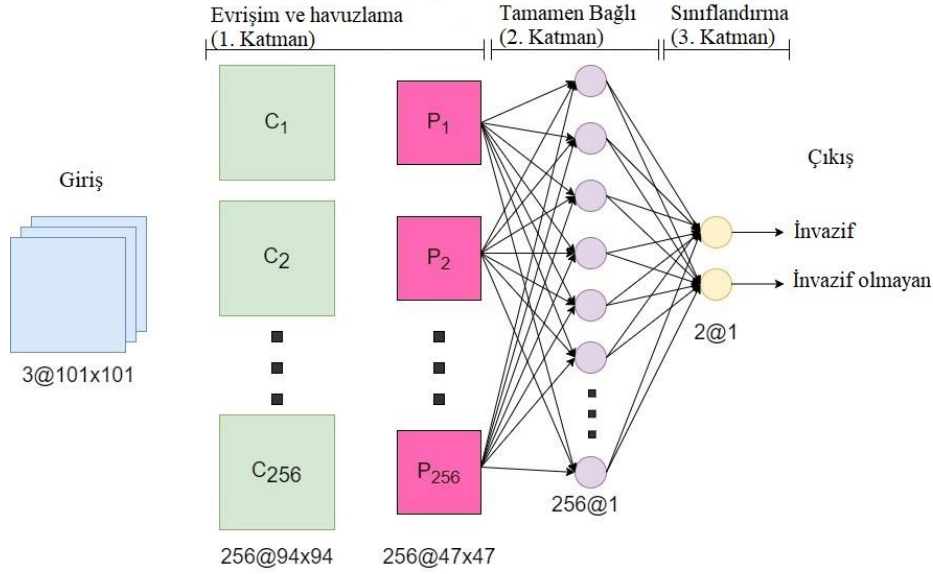


Şekil 1: Yapay zekaya dayalı derin öğrenme yapısının iş akışı. İlk aşamada doku slaytları dijital tarayıcılarda tam slayt görüntülerine dönüştürülür. Sonrasında sinir ağı görüntü parçalarından özellikleri öğrenir ve çıkarır. Son aşamada özellikler, farklı tanı veya prognostik modelleri oluşturmak için seçilir ve sınıflandırılır (Jiang Y. VD., 2020).

Derin öğrenme tabanlı yapay zekâ, birçok tümör türü için histolojik ve sitoloji teşhisinde kullanılmıştır:

Meme Kanseri

Kadınların göğüsleri kansere karşı oldukça hassastır. Meme kanseri dünya çapında kadınlarda en sık görülen ikinci kanser türüdür ve yaklaşık 8 kadından birinin bu hastalığa yakalanacağı öngörülmüştür. Diğer kanser türlerinde olduğu gibi meme kanserinde de erken teşhis durumunda hastalık yükü ve ölüm oranı azalmaktadır. Bu sebeple kadınların düzenli aralıklarla taranması gerekmektedir. Kanser teşhisi sıklıkla bir tıbbi görüntüleme tekniği olan mamografi gibi çeşitli tekniklerle yapılmaktadır. Son yıllarda modern yapay zeka tıbbi görüntüleme teknolojisi ile iç içedir. Mamogram sınıflandırmasında derin öğrenme teknikleri kullanılmaktadır. Yakın zamanda yapılan pek çok çalışmada meme kanseri tespiti için çeşitli derin öğrenme mimarileri kullanılmıştır. Kosus vd., ekran filmi mamografisinin sınırlarını gösteren bir çalışma yapmıştır. Bu çalışma % 4 ile % 34 arasında çok sayıda yanlış pozitif ortaya çıkarmıştır. Pek çok araştırmacı görüntü işleme kullanarak kanser tespiti yapip ciddiyetini değerlendirmiştir (Kosus, N.vd., 2010). Şekil 2’de görüldüğü gibi CNN’nin kanserli dokuyu invazif ve non-invazif olarak sınıflandırabilmemize olanak tanıyacağı ispatlanmıştır (Cruz-Roa A.vd, 2017).



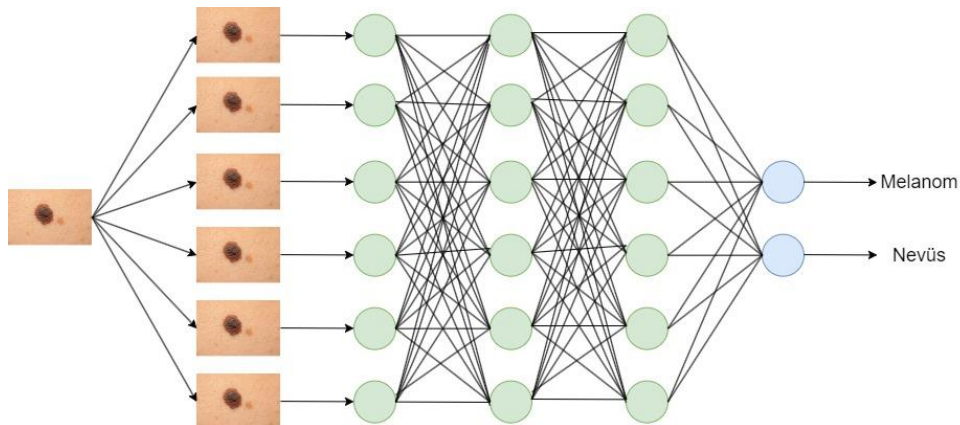
Şekil 2. Kanserli dokuyu belirlemek için kullanılan CNN mimarisi (invazif veya invazif olmayan) (Cruz-Roa A.vd, 2017).

2018 yılında CAD olarak adlandırılan derin öğrenme tabanlı bir bilgisayar destekli tasarım sistemi oluşturulmuştur. Bu tasarım mamografi ve göğüs histopatolojisi görüntüleri için geliştirilmiştir. Mamografik anormalliklerin özelliklerinin bir haritasını geliştiren bir meme kanseri modelleme yaklaşımı önermişlerdir (Hamidinekoo, A.vd, 2018). LQP (Yerel Beşli Model) olarak adlandırılan mamogramlarda meme yoğunluğunu sınıflandıran bir model önerilmiştir (Rampun, A.vd, 2018). Yaklaşım olarak çoklu çözünürlük ve çoklu oryantasyon yaklaşımını önerilmiştir. Elde edilen verilerin sınıflandırmasını gerçekleştirmek için Destek Vektör Makinesi sınıflandırıcısı (SVM) kullanılmıştır. Sınırlı çözünürlükler nedeniyle çok küçük lezyonlar içi düşük duyarlılığa sahip bilgisayarlı tomografi (BT) ve manyetik rezonans görüntülemenin (MRI) sınırlamaları üzerine çalışmalar yapılmıştır (Boogerd, L.S., 2017). Kadınlarda çekilen mamografilerin her 10 yılda bir yanlış pozitif tanı oranının %49,1 olduğu tespit edilmiştir (Kandlikar, S.G.vd, 2017). Tanısal görüntüleme çalışmaları üzerine yapılan çalışmalar incelenirse son yıllarda bu görüntüleri elde etmek için kullanılan teknoloji devrim geçirmiştir. Dijital meme tomosentezi (DBT), son teknolojilerden biridir ve meme görüntüleme alanını dönüştürmektedir (Bai J.vd, 2021). DBT üç boyutlu mamografi biçimi olarak adlandırılmaktadır ve hızla iki boyutlu mamogramların yerini almaktadır. Son on yılda DBT'nin, dijital mamografide kanser yakalama konusunda oldukça yetenekli olduğu tespit edilmiştir (Vedantham, S.vd., 2015). DBT kullanarak kanserli dokularda yani pozitif veya negatif kitle ve mimari bozulmaları saptamak için CNN yaklaşımını kullanılmıştır. CNN modeli karar ağacı ile karşılaştırılmıştır. Radyologların kanser olarak belirledikleri görüntüleri kullanmış ve CNN'nin güçlendirilmiş karar ağacına üstünlüğünü kanıtlanmıştır (Fotin, S. V.vd., 2016). Aynı zamanda mamogram görüntülerini toplu veya normal olarak sınıflandırmak için iki aşamalı derin öğrenme yöntemleri kullanılmıştır. Birinci aşamada ImageNet kullanılarak önceden eğitilmiş AlexNet modelini ve modeli FFDM (tam alan dijital mamografi) görüntüleri kullanarak hassas bir şekilde ayarlamışlardır. İkinci aşamada FFDM görüntülerinden önceden eğitilmiş ağırlıklar, DBT (dijital meme tomosentezi) z yığın görüntüleri kullanılarak modeli eğitmek için başlangıç ağırlıkları olarak aktarılmıştır. Sınıflandırıcı olarak CNN'yi direk kullanmak yerine ikinci aşamada özellik çıkarımı için kullanılmıştır (Samala, R.K.vd., 2018). 2019 yılında FFDM ve DBT görüntülerinden kötü huylu ve iyi huylu sınıflandırmada özellik çıkarımı için ImageNet önceden eğitilmiş VGG19'u kullanmışlardır. Her maksimum havuzlama katmanından sonra VGG19 modelinden özellikler seçilmiştir. Yapılan çalışmada 30 malign, 48 benign olmak üzere 78 lezyon görüntüsü

Cilt Kanseri

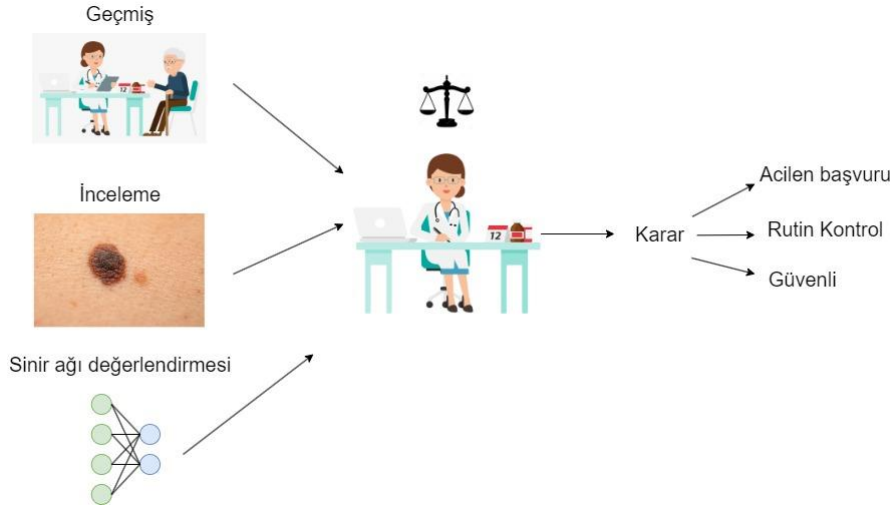
Figure 1 consists of four clinical photographs labeled (a) through (d). Each photograph shows a different presentation of cutaneous melanoma on a patient's arm. (a) shows a dark, pigmented, irregular lesion. (b) shows a dark, pigmented, irregular lesion. (c) shows a dark, pigmented, irregular lesion. (d) shows a dark, pigmented, irregular lesion.

Cilt kanseri ilk aşamada görsel olarak teşhis edilerek klinik tarama yapılır ve sonrasında dermoskopik analiz, biyopsi ve histopatolojik inceleme yapılır. Cilt lezyonlarının otomatik olarak sınıflandırılmasında görüntüleri kullanmak, cilt lezyonlarının görünümündeki değişkenlik nedeniyle oldukça zor bir iştir. CNN yapıları birçok nesne kategorisinde genel ve değişken görevler için oldukça iyi performans gösterir (T. Ching vd.,2018). Şekil 4’de bir cilt lezyonunda kullanılan CNN modeli gösterilmektedir. Model de veri akışı soldan sağa doğru olmaktadır (Harpur X.D.vd., 2020). Görüntülerdeki pikseller birden çok düğümden oluşan bir mimariden geçirilir. CNN’de bu katmanlar filtreler olarak görev yapmaktadır ve bir özelliğin konumundan ziyade o özelliğin mevcudiyetine odaklanır. Oluşturulan ağ görüntünün özelliklerini ileri derecede öğrenen çok sayıda hiyerarşik filtreden oluşmaktadır.



64

Halka açık olarak sunulan çok sayıda cilt lezyonu veri seti mevcuttur ve araştırmacılar bu veri setlerini dermoskopik, klinik ve histopatoloji görüntülerinde kullanmışlardır. Bu görüntüleri kullanarak farklı görüntü modalitelerinde kötü huylu cilt lezyonlarını iyi huylu lezyonlardan ayırmak için özellikle derin öğrenme olmak üzere AI algoritmaları geliştirmişlerdir. Şekil 4’de uzman olmayan klinisyenlerin klinik kararlar alabilmek için makine öğrenimi algoritmasının varsayımsal kullanımını gösteren bir şematik sunulmuştur. Klinisyenlerin rutin taramalarının dermatolojik tanısal karar verme yardımcısı olarak makine öğrenimi kullanılmaktadır. Şekil 5’de görüldüğü gibi CNN yapısı klinisyenlerin uygun şekilde travasyon yapmasına ve tanıların ayırt edilebilmesine yardımcı olabilmektedir (Harpur X.D.vd., 2020).



Şekil 5: CNN algoritmasının klinisyenlerin karar verme sürecine etkisini gösteren bir şematik(Harpur X.D.vd., 2020)

Son yıllarda enflamatuvar dermatozların teşhisinde ve takibinde sinir ağları kullanılsa da, bunlar genellikle cilt lezyonlarını ve melanomu teşhis etmek için inşa edilen ağlar kadar başarılı veya etkileyici olmamıştır. Esteva vd., geliştirdikleri bir sinir ağının performansını uzman dermatologlarla karşılaştırarak bu konuda çalışma yapan ilk kişi olmuşlardır (Esteva, A.vd.,2017). Çalışmalarında önceden eğitilmiş GoogLeNet Inception v3 mimarisi kullanıp 127.463 dermoskopik veri kümesini kullanarak ince ayar yapmışlardır. Dermatolog desteği alınarak tedavi yöntemleri incelenmiş ve dermatologlara "keratinositik" veya "melanositik" nitelikte 265 klinik görüntü ve 111 dermoskopik görüntü sunularak tedavi önerileri istenmiştir. Dermatologların iki şekilde önerisi olmuştur: bunlardan birincisi biyopsi veya ileri tedavi yöntemleri, ikincisi hastanın rahatlatılarak tedaviye ihtiyacı olmadığıdır. Kötü huylu ve iyi huylu tanımlar çıkarılarak dermatologların performansları ROC eğrileri üzerinde dermoskopik olarak alt gruplara ayrılmış ve keratinositik veya melanositik lezyonları iyi huylu ve kötü huylu olarak çizilmiştir. CNN ROC eğrisi ile dermatolog performansları karşılaştırılmış ve CNN'nin dermatologlara göre daha iyi performans gösterdiği kanıtlanmıştır. Bir başka uygulamada SD-198 veri setinde klinik deri lezyonu teşhisi üzerine derin öğrenme yöntemleri uygulanarak bu yöntemin performansı dermatologlarınki ile kıyaslanmıştır. ResNet algoritması ile kıyasla %53.35 doğruluk ve klinisyenlerle kıyaslandığından %83.29 doğruluk elde edilmiştir (J.Yang vd.,2018).Derin öğrenme yöntemlerini kullanan başka bir uygulamada 6009 klinik görüntü kullanılmış ve 140 görüntü üzerinden dermatologların performansına kıyasla %76.5 tanısal doğruluk elde edilmiştir (Y. Fujisawa vd.,2019). Derin öğrenme yöntemlerinin performansını kıyaslayabilmek adına ResNet50 modeli kullanılarak patolojilerin melanom ve nervus sınıflandırmasındaki performansları incelenmiştir. Model 595 histopatoloji görüntüsü üzerinde test edilerek histopatologlarla kıyaslanmıştır. Kıyaslama neticesinde %18 melanom ve %20

nevüs uyumsuzluğu tespit edilmiştir (A. Heckler vd.,2019). Melanom ve nevüs sınıflandırmasını farklı alanlarda test etmek ResNet50 modelinine ek olarak VGG16 modeli de eklenerek iki farklı derin öğrenme mimarisi de kullanılmıştır. Bu derin öğrenme mimarileri ile melanom ve nevüs sınıflandırmasını farklı alanlarda test etmek için 2241 histopatolojik görüntü kullanmışlardır. Melanomu nevüslerden ayırt etmede 0.92 duyarlılık 0.94 özgüllük ile yüksek doğruluk elde etmişlerdir (P. Xie vd.,2019).

Akciğer Kanseri

Akciğer kanseri dünya çapında en yaygın ve ölümcül kanser türü olmakla beraber görülme sıklığı ve ölüm oranı her geçen yıl artmaktadır. Kanser potansiyel olarak tedavi edilebilir bir aşamada olması erken teşhisin önemini göstermektedir. Bu yüzden kötü huylu hücrelerin tanımlanması ve özellikleri birincil kanserlerin tanı ve tedavisi için çok önemlidir. Akciğer kanserinin bilgisayar destekli teşhisi ve bilimsel araştırması için bir yapay zekâ uygulaması olan derin öğrenme yöntemleri kullanılmaktadır. Derin öğrenme yöntemi veri setinin daha zengin ve daha ayırt edici özelliklerini otomatik olarak çıkarabilir ve daha iyi performans göstererek sistematik olarak ayarlanabilir. Yapılan son çalışmalar incelendiğinde DL tabanlı akciğer patolojisi, akciğer kanseri patolojik dilimlerinin histolojik doku özellikleri ve dağılımı, tümör bilgilerinin kalitatif veya kantitatif analizi ve bunların eksikliklerini tespit etmede oldukça başarılı olduğu izlenmiştir. Derin öğrenmenin klasik makine öğrenimi yönteminden farklı, derin öğrenmenin geleneksel bilgisayar destekli teşhis (CAD) sistemlerinin özellik çıkarma ve hastalık sınıflandırma sürecinin yerini alması ancak eğitim için büyük veri kümeleri gerektirmesidir. CAD, patoloğların ve klinisyenlerin maligniteyi doğru bir şekilde değerlendirmesi için patoloğun görüşünü desteklemeye yarayan bir sistemdir. Kuruvilla vd., akciğer kanseri sınıflandırması için BT tarama görüntülerini kullanarak bir CAD yöntemi önermiştir. BT görüntülerinden altı tür istatistiksel özellik çıkararak iki yapay sinir ağında sınıflandırmışlardır. Bu yapay sinir ağlarından biri ileri yayımlı, diğeri hem ileri hem geri yayımlıdır. İkisinin kıyaslaması yapıldığında hem ileri hemde geri yayımlı YSA en iyi sınıflandırma sonucu sağlamıştır (Kuruvilla, J.vd., 2014). Akciğer kanserinin hem teşhisi hemde hangi evrede olduğunu tanımlamak ve sınıflandırmak için bir CAD yöntemi önerilmiştir (Masood, A. vd., 2018). Aynı zamanda CT tarama görüntülerinden akciğer nodüllerinin tespiti üzerine 50.000’den fazla CT görüntüsü kullanarak kanser tanımlamasını bu veri seti kümesi üzerinde test eden uygulamalar geliştirilmiştir (De Carvalho Filho, A.O.vd.,2018). Derin öğrenme yöntemleri akciğer kanserinde nodül tespiti yapabilmek için de kullanılan bir uygulama olmuştur. ResNet50 modeli, Transfer Öğrenimi, ImageNet, MobileNet, Xception ve InceptionV3 gibi birçok derin öğrenme yöntemi nodül tespitinde kullanılmıştır (Da Nóbrega, R.V.M.vd.,2020). Veri tabanı olarak Lung Image Database Consortium (LIDC) ve Infectious Disease Research Institute (IDRI) veritabanlarını kullanan bir başka uygulamada CNN tabanlı sınıflandırma algoritmaları kullanarak %93.9 doğruluk elde edilmiştir (Suresh, S.vd., 2020). Görüntü tespitinin yanı sıra görüntü segmentasyonunu sağlamak için Geliştirilmiş Derin Sinir Ağı (IDNN) ve görüntüleri sınıflandırmak için Topluluk Yöntemleri (EM) kullanılmıştır. Bu sayede CT görüntülerinden akciğer nodül tespiti yapabilmıştır (Shakeel, P.M.vd.,2020).

Yaygın olarak akciğer kanseri küçük hücreli olmayan akciğer kanseri (NSCLC) ve küçük hücreli akciğer kanseri (SCLC) olarak ikiye ayrılır. Küçük hücreli olmayan akciğer kanseri: skuamöz hücreli karsinom, adenokarsinom ve büyük hücreli karsinom olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Cong L.vd.,2020). İmmünohistokimyasal değerlendirme gerektiren morfolojik özellikleri açısından adenokarsinom ve skuamöz hücreli karsinomu kesin olarak ayırt etmek çoğu zaman zordur. Yapılan bir uygulamada Tensorflow yazılımı kullanılarak akciğer kanserinin skuamöz hücreli karsinom ve adenokarsinomunu ayırt edilmesi sağlanmıştır. Modeli eğitmek, doğrulamak ve test etmek için CNN’nin Inception-V1 ve Inception-V3 mimarileri

kullanılmış ve yüksek çözünürlüklü büyütülmüş görüntülerin skuamöz hücreli karsinomu adenokarsinomdan ayırt edilebilmiştir (Khosravi P.vd., 2018). Başka bir uygulamada NSCLC'nin hematoksilen ve eozin ile boyanmış histolojik tam slayt görüntülerinin sınıflandırılması için derin bir öğrenme mimarisi üzerine çalışılmış ve birçok farklı doku sınıflara ayrılarak meta özellikleri çıkarılmış ve analiz edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda %83 F1 skoru elde edilmiştir (Bug D.vd, 2019). Tüm slayt akciğer kanseri görüntülerini sınıflandırmak için aynı zamanda Zayıf Denetimli Derin Öğrenme mimarileri üzerinde çalışılmıştır. 939 tüm slayt doku görüntüsü kullanılarak ve %97.3 doğruluk elde edilmiştir (Wang X.vd, 2019). NSCLC hastaları üzerinde bir derin öğrenme modeli geliştirilmiştir. Model immüno Floresan görüntüleri kullanılarak eğitilmiştir. Eğitim işleminin ardından model, test görüntüleri ile analiz edilmiştir. Sonuçlar derin öğrenme yönteminin geleneksel yöntemle eşdeğer veya ondan daha iyi olduğunu göstermiştir (Mezheyeuski A.vd,2018). Tablo 1'de çalışmada kullanılan kaynaklarda yapılan çalışmaların kısa bir özeti mevcuttur.

Tablo 1: Kaynaklarda kullanılan çalışmaların özeti

Referans	Toplam Veri Sayısı	Doğruluk	Özgüllük	Duyarlılık	Sınıflar	Sınıflandırıcılar
(Kim, D.H.vd,2016)	60	%100, %80, %50			CLPCT,FVPCT,F N,FA,FC, PH	IA
(Rogers H.vd., 2015)	453	%90		0.857,0 .286	Yaş, Cinsiyet, nodül boyutu, nodül teşhisinin zamanı, multinodüler guatr	IA
(Goyal M. vd,2020)	115	%95.7	% 94.3	% 96.8		LSMD,Bayesia n,PNN,k- NN,SVM gibi 5 sınıflandırıcı kullanılmıştır.
(Harpur X.D.vd., 2020)	335				İyi huylu, kötü huylu	LVQ
(J.Yang vd.,2018)	50	SVM %84.78, ELM %93.56			Ortalama, Varyans, Yerel Varyasyon Katsayısı, Histogram Özelliği, NMSID Özelliği Ve Homojenlik	SVM, ELM
(Y. Fujisawa vd.,2019)	215	%97.73 (ortalama 10 kat CV) %98.10(1 0 kat CV)			Normal, hipertiroizm, hipotiroizm	ELM, CAD (PCA-ELM)

(A. Heckler vd.,2019)	171		%76	%100		
(P. Xie vd.,2019)	20 hastada n 400 iyi huylu, 400 kötü huylu veri alındı	%100	%100	%100	İyi huylu, kötü huylu	AdaBoost, DWT
(Kuruville, J.vd., 2014).	94				Nodüler guatr(NG), tiroid foliküler adenomu(FA), tiroid foliküler karsinomu(FC), papiller foliküler varyant(FVPC)	
(Masood, A. vd., 2018)	125	%96.8			İyi huylu, kötü huylu	MIL, SVM
(De Carvalho Filho, A.O.vd.,2018)	Veri tabanı1 = 428 Veri tabanı2 =164	%98.29, %96.34	%93.9, %99	%99.10 %86	İyi huylu, kötü huylu	CAD
(Da Nóbrega, R.V.M.vd., 2020)	6242					CNN
(Suresh, S.vd., 2020)	300					Faster R-CNN
(Shakeel, P.M.vd.,2020)	48	Sitoloji görüntüle rinde %96 Otomatik görüntü sınıflandır mada %93			FA, FC	ANN
(Khosravi P.vd., 2018)	40	%96		%85	İyi huylu, kötü huylu	Sitomorfometri ve dalgacık analizi

(Bug D.vd, 2019)	1037 tiroid nodülü			%93.1	İyi huylu, kötü huylu	CNN
(Wang X.vd, 2019)	106 hasta 82 kadın 24 erkek	%87.72	%94.55	%78.89	İyi huylu, kötü huylu	ELM
(Mezheyeu ski A.vd,2018)	5842 hastada n 21.523 nodül görüntü sü					Cascade CNN, SVM, KNN

SONUÇLAR

Gelişen teknoloji ile son yıllarda birçok alanda yapay zekâ tekniklerinin avantajları görüntü sınıflandırma ve teşhisinde giderek daha önemli bir hale gelmektedir. Değişen dünya şartlarında kanser oranlarının artmasıyla özellikle patoloji alanında patoloğların iş yükünü azaltmak ve teşhis doğruluğunu arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu çalışma patolojide derin öğrenme yaklaşımlarına genel bir bakış açısı sağlamak ve patolojide kanser teşhisi için yapay zekâ ve uygulamalarının etkilerini araştırmaktadır.

Modern klinik uygulamalarda dijital patoloji oldukça önemli bir role sahiptir ve bilimsel laboratuvar ortamında giderek artan bir teknolojik gereklilik haline gelmektedir. Tam slayt görüntülemenin ortaya çıkışı, daha hızlı ağların mevcudiyeti ve daha ucuz depolama çözümleri, patoloğların dijital slayt görüntülerini yönetmesini ve bunları klinik kullanım için paylaşmasını kolaylaştırmıştır. Buna paralel olarak, makine öğrenimindeki benzeri görülmemiş ilerlemeler, bir zamanlar yalnızca radyoloji ile sınırlı olan görüntüye dayalı tanı olanakları sunan yapay zeka ve dijital patolojinin sinerjisini mümkün kılmıştır. Dijital slaytların patoloji iş akışına, gelişmiş algoritmalara ve bilgisayar destekli teşhis tekniklerine entegrasyonu, patoloğ görüşünün sınırlarını mikroskobik bir slaydın ötesine genişletir ve insan sınırlarının ve sınırların ötesinde bilginin gerçek kullanımını ve entegrasyonunu sağlar. Bu derlemede farklı kanser türlerinin dijital görüntüleri üzerinden kanser teşhisi yapabilen yapay zekâ uygulamaları üzerinde durulmuştur. Dünya çapında vaka ve ölüm oranları en yüksek kanser tipleri ve bu kanser tiplerinde derin öğrenme tabanlı yapay zekanın kullanımı araştırılmıştır. Dijital patoloji ve AI disiplinlerini bir araya getirmenin sağlık hizmetlerine birçok konuda desteği olabilecektir. Araştırmacıların ve klinik ekiplerin görüntüleri anında paylaşmasına, incelemesine olanak tanıyan iş akışı ve gelişmiş teşhisler daha kesin ve ayrıntılı bir kanser teşhisi sağlayabilecektir. Bu entegrasyon, hassas onkolojinin geleceğini ilerletmeye yardımcı olacak ve her hasta için kişiselleştirilmiş bakım planları ile sonuçlanabilecektir.

KAYNAKÇA

Chang H. Y., Jung C.K., Woo J.I., Lee S., (2019). Artificial Intelligence in Pathology, *Journal of Pathology and Translational Medicine*; 53: 1-12.

Jiang Y., Yang M., Wang S., Li X., Sun Y., (2020) Emerging role of deep learning-based artificial intelligence in tumor pathology, *Cancer Communications*.40:154–166.

Kosus, N.; Kosus, A.; Duran, M.; Simavlı, S.; Turhan, N. (2010). Comparison of standard mammography with Digital mammography and Digital infrared thermal imaging for breast cancer screening. *J. Turk. Ger. Gynecol. Assoc.* 11, 152–157.

Cruz-Roa, A., Gilmore, H., Basavanahally, A., Feldman, M., Ganesan, S., Shih, N. N., Tomaszewski, J., Gonzales, F. A. Ve Madabhushi, A. (2017). Accurate and reproducible invasive breast cancer detection in whole-slide images: A Deep Learning approach for quantifying tumor extent. *Scientific reports*, 7, 46450. Doi: 10.1038/srep46450.

Hamidinekoo, A.; Denton, E.; Rampun, A.; Honnor, K.; Zwiggelaar, R.(2018). Deep learning in mammography and breast histology, an overview and future trends. *Med. Image Anal.*, 47, 45–67.

Rampun, A.; Scotney, B.W.; Morrow, P.J.; Wang, H. (2018). Breast Density Classification Using Local Quinary Patterns with Various Neighbourhood Topologies. *J. Imaging*, 4, 14.

Booger, L.S.; Handgraaf, H.J.; Lam, H.D.; Huurman, V.A.; FarinaSarasqueta, A.; Frangioni, J.V.; van de Velde, C.J.; Braat, A.E.; Vahrmeijer, A.L.(2017). Laparoscopic detection and resection of occult liver tumors of multiple cancer types using real-time near-infrared fluorescence guidance. *Surg. Endosc.*, 31, 952–961.

Kandlikar, S.G.; Perez-Raya, I.; Raghupathi, P.A.; Gonzalez-Hernandez, J.L.; Dabydeen, D.; Medeiros, L.; Phatak, P.(2017). Infrared imaging technology for breast cancer detection—*Current status, protocols and new directions*. *Int. J. Heat Mass Transf.* 108, 2303–2320.

Bai J., Posner R., Wang T., Yang C., Nabavi S., (2021). Applying deep learning in digital breast tomosynthesis for automatic breast cancer detection: *A review, Medical Image Analysis* 71.102049.

Vedantham, S., Karellas, A., Vijayaraghavan, G.R., Kopans, D.B., (2015). Digital breast tomosynthesis: state of the art. *Radiology* 277 (3), 663–684. doi: 10.1148/radiol.2015141303 . *Publisher: Radiological Society of North America, <http://pubs.rsna.org/doi/10.1148/radiol.2015141303>*.

Fotin, S. V., Yin, Y., Haldankar, H., Hoffmeister, J. W., Periaswamy, S., (2016). Detection of soft tissue densities from digital breast tomosynthesis: comparison of conventional and deep learning approaches. *San Diego, California, United States, p. 97850X*. <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2217045>.10.1117/12.2217045

Samala, R.K., Chan, H.-P., Hadjiiski, L.M., Helvie, M.A., Richter, C., Cha, K., (2018). Evolutionary pruning of transfer learned deep convolutional neural network for breast cancer diagnosis in digital breast tomosynthesis. *Phys. Med. Biol.* 63 (9), 095005. doi: 10.1088/1361-6560/aabb5b . <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6560/aabb5b/meta>

Mendel, K., Li, H., Sheth, D., Giger, M., (2019). Transfer learning from convolutional neural networks for computer-aided diagnosis: a comparison of digital breast tomosynthesis and full-field digital mammography. *Acad. Radiol.* 26 (6), 735–743. doi:

10.1016/j.acra.2018.06.019.<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1076633218303337>.

Kim, D.H., Kim, S.T., Ro, Y.M., (2016). Latent feature representation with 3-D multi-view deep convolutional neural network for bilateral analysis in digital breast tomosynthesis. In: *2016 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)*, pp. 927–931. doi: 10.1109/ICASSP.2016.7471811 .

Rogers, H. W. et al. Incidence estimate of nonmelanoma skin cancer (keratinocyte carcinomas) in the US population, (2012). *JAMA Dermatology* 151.10, 1081–1086.

Goyal M., Knackstedt T., Yan S., Hassanpour S., (2020). Artificial intelligence-based image classification methods for diagnosis of skin cancer: Challenges and opportunities, *Computers in Biology and Medicine* 127,104065.

T. Ching, D.S. Himmelstein, B.K. Beaulieu-Jones, A.A. Kalinin, B.T. Do, G.P. Way, E. Ferrero, P.-M. Agapow, M. Zietz, M.M. Hoffman, (2018). Opportunities and obstacles for deep learning in biology and medicine, *J. R. Soc. Interface* 15 (141), 20170387.

Harpur X.D., Watt F.M., Luscombe N.M., Lynch M.D., (2020). What is AI? Applications of artificial intelligence to Dermatology, *British Journal of Dermatology*.183, pp423–430.

Esteva, A., Kuprel, B., Novoa, R. A., Ko, J., Swetter, S. M., Blau, H. M. ve Thrun, S. (2017). Dermatologist-level classification of skin cancer with deep neural networks. *Nature*, 542(7639), 115-118.

J. Yang, X. Sun, J. Liang, P.L. Rosin, (2018). Clinical skin lesion diagnosis using representations inspired by dermatologist criteria, in: *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, pp. 1258–1266.

Y. Fujisawa, Y. Otomo, Y. Ogata, Y. Nakamura, R. Fujita, Y. Ishitsuka, R. Watanabe, N. Okiyama, K. Ohara, M. Fujimoto, (2019). Deep-learning based, computer-aided classifier developed with a small dataset of clinical images surpasses board-certified dermatologists in skin tumour diagnosis, *Br. J. Dermatol.* 180 (2),373–381.

A. Heckler, J.S. Utikal, A.H. Enk, C. Berking, J. Klode, D. Schadendorf, P. Jansen, C. Franklin, T. Holland-Letz, D. Krah, et al. (2019). Pathologist level classification of histopathological melanoma images with deep neural networks, *Eur. J. Canc.* 115, 79–83.

P. Xie, K. Zuo, Y. Zhang, F. Li, M. Yin, K. Lu, (2019). Interpretable Classification from Skin Cancer Histology Slides using Deep Learning: *a Retrospective Multicenter Study*, arXiv preprint arXiv:1904.06156.

Kuruvilla, J.; Gunavathi, K. (2014). Lung cancer classification using neural networks for CT images. *Comput. Methods Programs Biomed.*, 113, 202–209.

Masood, A.; Sheng, B.; Li, P.; Hou, X.; Wei, X.; Qin, J.; Feng, D. (2018). Computer-Assisted Decision Support System in Pulmonary Cancer detection and stage classification on CT images. *J. Biomed. Inform.* 79, 117–128.

De Carvalho Filho, A.O.; Silva, A.C.; de Paiva, A.C.; Nunes, R.A.; Gattass, M. (2018). Classification of patterns of benignity and malignancy based on CT using topology-based phylogenetic diversity index and convolutional neural network. *Pattern Recognit.* 81, 200–212.

Da Nóbrega, R.V.M.; Rebouças Filho, P.P.; Rodrigues, M.B.; da Silva, S.P.P.; Dourado Júnior, C.M.J.M.; de Albuquerque, (2020). V.H.C. Lung nodule malignancy classification in chest computed tomography images using transfer learning and convolutional neural networks. *Neural Comput. Appl.* 32, 11065–11082.

Suresh, S.; Mohan, S. (2020). ROI-based feature learning for efficient true positive prediction using convolutional neural network for lung cancer diagnosis. *Neural Comput. Appl.*

Shakeel, P.M.; Burhanuddin, M.A.; Desa, M.I.(2020). Automatic lung cancer detection from CT image using improved deep neural network and ensemble classifier. *Neural Comput. Appl.*

Cong L., Feng W., Yao Z., Zhou X., Xiao W., (2020). Deep Learning Model as a New Trend in Computer-aided Diagnosis of Tumor Pathology for Lung Cancer, 11(12): 3615-3622. doi: 10.7150/jca.43268

Khosravi P, Kazemi E, Imielinski M, Elemento O, Hajirasouliha I. (2018). Deep Convolutional Neural Networks Enable Discrimination of Heterogeneous Digital Pathology Images. *EBioMedicine*. 27:317-28.

Bug D, Feuerhake F, Oswald E, Schuler J, Merhof D. (2019). Semi-automated analysis of digital whole slides from humanized lung-cancer xenograft models for checkpoint inhibitor response prediction. *Oncotarget*.10(44):4587-97.

Wang X, Chen H, Gan C, Lin H, Dou Q, Tsougenis E, et al. (2019). Weakly Supervised Deep Learning for Whole Slide Lung Cancer Image Analysis. *IEEE Transactions on Cybernetics*. 2019:1-13.

Mezheyeuski A, Bergsland CH, Backman M, Djureinovic D, Sjöblom T, Bruun J, et al. (2018). Multispectral imaging for quantitative and compartment-specific immune infiltrates reveals distinct immune profiles that classify lung cancer patients. *J. Pathol.*244(4): 421-31.

Sodyum Dodesil Sülfat Poliakrilamid Jel Elektroföresi (Sds-Page) İle Proteinlerin Molekül Kütlelerinin İle Tayini

Mehmet ÇİFTCİ¹

Giriş

Hücre içinde 20 çeşit amino asitten sentezlenen proteinler canlı varlıkların en önemli bileşikleri olup hücrelerde en bol bulunan organik maddelerdir. Bütün canlı hücrelerin biyolojik olaylarında son derece hayati vazifeleri vardır. Birçok fonksiyonu olan proteinlerin en önemli görevleri arasında; enzimatik katalizleme, taşıma ve depolama, mekanik hareket, mekanik destek, koruma, sinir uyarılarının üretimi ve iletimi, hormonlar, büyüme ve farklılaşmanın kontrolü bulunmaktadır.

Canlı hücrelerde hayatiyetin devam edebilmesi için meydana gelen tüm reaksiyonların kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu kontrol mekanizması % 99'u protein yapısındaki enzimlerle oluşturulmuştur. Enzimler % 100 verimle çalışan, hiçbir yan ürün oluşturmada reaksiyon hızlarını olağanüstü bir şekilde arttıran biyolojik katalizörlerdir.

Yine canlılarda birçok besin maddesi, molekül ve iyonların taşınması proteinler vasıtasıyla olmaktadır. Örneğin oksijenin kanda taşınması hemoglobin proteini ile gerçekleşirken depolanması kaslarda miyogloblin proteini ile sağlanmaktadır. Ayrıca kan dolaşımında Fe transferrin proteini tarafından taşınırken, yine karaciğerde ferritin adı verilen bir başka proteinle kompleks oluşturarak depolanır. Proteinler aynı zamanda kasların en önemli bileşenleridir ve kas kasılması lif yapısındaki proteinlerin ileri geri kayması sonucu oluşmaktadır. Proteinlerin bir başka görevi da deri ve kemik gibi mekanik destek sağlayan organların yapılarını oluşturmalarıdır. Yine, saç, kıl, tırnak, yün, pençe ve kabuklu hayvanların destek ve koruyucu yapıları α -keratin grubu proteinlerden oluşmaktadır. Antikorlar, kanın pıhtılaşmasını sağlayan koagülasyon faktörleri, spesifik uyarılara karşı sinir hücrelerinin cevabını sağlayan reseptörler, metabolizmanın koordinasyonunu sağlayan hormonların büyük bir bölümü, zigotun oluşumundan sonraki safhalarda büyüme ve farklılaşmanın kontrolü noktasında da proteinler görev yapmaktadır.

Molekül kütleleri 5-10 binden birkaç milyona kadar değişen proteinler büyük çok molekülüdür. Örneğin, insülin 5,5; ribonükleaz 13,7; tripsin 23,8; hemoglobin 68; fibrinojen 450; tiroglobin 630 kDa molekül kütlesine sahiptir.

Proteinlerin Molekül Kütlelerinin Tayin Metotları

Proteinlerin karakterizasyonu esnasında molekül kütlesinin tayin edilmesi, protein yapısının aydınlatılması noktasında çok önemlidir. Dolayısıyla protein ya da enzimler saflaştırılıp karakterize edilirken molekül kütlesinin tayin edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla aktif formdaki proteinin toplam molekül kütlesi, polipeptid zincir sayısı, polipeptid zincirlerinin molekül kütleleri, amino asit bileşimleri ve dizilişlerinin analizleri yapılmalıdır.

Proteinlerin molekül kütlesinin tayininde birçok metot kullanılabilir. Bu metotlar; proteinin kimyasal bileşiminden molekül ağırlığının bulunması, ozmotik basıncın ölçümüyle

¹ Prof. Dr., Bingöl Üniversitesi, mciftci@bingol.edu.tr

molekül ağırlığı tayini, sedimentasyon metodu ile molekül ağırlığı tayini, jel filtrasyon kromatografisi vasıtasıyla molekül ağırlığı tayini, sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE) şeklinde sıralanabilir. Proteinin kimyasal bileşiminden molekül kütlesinin bulunması metodu proteinlerin bir metal atomu içermesi durumunda, sedimentasyon

metodu ise proteinin bir çözücünde çözünmesi durumunda $M = \frac{c}{\pi} \cdot RT$ formülü kullanılarak

molekül kütlesi tayin edilir. Burada M molekül kütlesi, c gram/litre cinsinden konsantrasyon, π ölçülen osmotik basınç, R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Sedimentasyon metodunda ultrasantrifüjün kullanılır ve proteinlerin hareket hızları, şekilleri, büyüklükleri, çözündükleri

ortamın yoğunluk ve vizkoziteleri dikkate alınarak, molekül kütleleri $M = \frac{RTS}{D(1 - v \cdot d)}$

denklemleri kullanılarak hesaplanır. Burada M molekül kütlesi, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, D difüzyon katsayısı, v proteinin kısmi spesifik hacmi, d çözeltinin yoğunluğu ve S de proteinin sedimentasyon katsayısıdır. Jel filtrasyon kromatografisi vasıtasıyla molekül kütlesi tayini ise küresel proteinlerin jel içeren bir kolondan geçirilmesi sonucu 280 nm deki absorbansa karşılık gelen elüsyon tampon hacmi ile proteinin molekül kütlesi arasında ilişkiyi yararlanılarak yapılır. Bu metotlar kısaca anlatıldıktan sonra esas konumuz olan sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezinin (SDS-PAGE) nasıl yapılması gerektiği ile proteinlerin molekül kütlelerinin nasıl hesaplanacağı ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır. Ayrıca bir örnek verilerek tayin işinin ilerleyişi basamak basamak anlatılacaktır.

SDS-PAGE İşleminde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanmaları

SDS-PAGE’de kullanılan numune tamponu: 0,5 mL 1 M Tris-HCl (pH= 6,8), 1 mL % 0,1 SDS ve 1 mL % 100’lük gliserin ve 1 mL % 0,1’lik brom timol mavisinin karıştırılarak hacimlerinin saf su ile 10 mL’ye tamamlanması ile hazırlanır. Bu tampona kullanılmadan önce 950 µl numune tamponunda 50 µl olacak şekilde β-merkapto etanol ilave edilir.

SDS-PAGE’de kullanılan yürütme tamponu: 1,5 g Tris ve 7,2 g glisin 50 mL suda çözüldükten sonra üzerine 5 mL % 0,1’lik SDS ilave edilerek toplam hacim destile su ile 500 mL’ye tamamlanır.

Coomassie Brilliant Blue G-250 renk reaktifi (proteinlerin kantitatif tayininde kullanılan çözelti): 100 mg Coomassie Brilliant Blue G-250, 50 mL % 95’lik etanolde çözülür. Bu çözeltiye % 95’lik 100 mL fosforik asit ilave edilir ve daha sonra çözeltinin hacmi saf su ile 1 litreye tamamlanır.

Boyama çözeltisi (jelin boyanması için kullanılan çözelti): 0,1 g Coomassie Blue R-250, % 50 metanol, % 10 asetik asit, % 40 saf su olacak şekilde yeteri kadar hazırlanır.

Yıkama çözeltisi (jelin yıkanması için kullanılan çözelti): % 50 metanol, % 10 asetik asit, % 40 saf su olacak şekilde yeteri kadar hazırlanır.

Sabitleştirme çözeltisi (jeldeki proteinlerin sabitleştirilmesi için kullanılan çözelti): 50 izopropanol, % 10 TCA, % 40 saf su olacak şekilde yeteri kadar hazırlanır.

Ayrırma jeli: 15 ml 1 M Tris-HCl (pH= 8,8), 10,66 ml % 30’luk akrilamid-% 0,8’lik bisakrilamid, 0,61 ml %0,1’lik SDS, 0,4 ml % 5’lik TEMED (N,N,N’,N’-tetrametil etilen diamin) ve 11,94 ml su karıştırılarak elde edilir. Bu karışımın üzerine en son olarak 0,8 ml % 1,5’luk amonyum persülfat (NH₄)₂S₂O₈ (PER) ilave edilir. Burada kullanılan PER kullanılmadan hemen önce taze olarak hazırlanmalıdır.

Yığma jeli: 1 M’lık Tris-HCl (pH= 6,8)’den 1,24 ml, % 30’luk akrilamid-% 0,8’lik bisakrilamid’den 1 mL, % 0,1’lik SDS’den 0,1 ml, % 5’lik TEMED’den 0,1 ml ve saf sudan

7,36 ml alınıp karıştırılmasıyla elde edilir. Son olarak yine günlük hazırlanmış % 1,5' luk PER'den 0,2 ml ilave edilir.

Sodyum Dodesilsülfat-Poliakrilamid Jel Elektroforezi

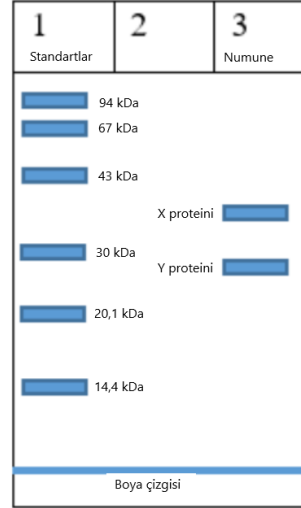
Enzimin saflaştırılmasından sonra % 3-8 kesikli sodyum dodesilsülfat (SDS-PAGE) poliakrilamid jel elektroforezi Laemmli tarafından anlatıldığı gibi yapılarak enzimin saflık derecesi kontrol edilebilir⁸¹.

Bunun için elektroforez plakaları önce su, sonra alkol ile iyice yıkanır. İki cam plaka birbirini üstüne konuldu ve kısıkaçlarla tutturularak jel hazırlama cihazına konulur. Öncelikle ayırma jeli hazırlanarak plakalar arasına enjektörle dökülür. Hava olmamasına dikkat edilir ve jel yüzeyinin düzgün olması için % 0,1'lik SDS ile ince bir tabaka oluşturulur. Katılaşınca kadar (yaklaşık yarım saat) beklenir. Katılaştıktan sonra üstündeki % 0,1'lik SDS dökülür. Sonra yığma jel üst yüzeye kadar ilave edilir ve üzerine tarak dikkatlice yerleştirilir. Tarağın da üstüne nemli süzgeç kağıdı konularak bir gece bekletilir. Ertesi gün tarak dikkatlice çıkarılarak plakalar elektroforez tankına yerleştirilir. Oluşan boşluklar işaretlenerek jelin üstü önce saf su, sonra da yürütme tamponu ile yıkanır. Daha sonra elektroforez tankının alt ve üst kısmına yürütme tamponu konulur. Numuneler her birinde 20 µg protein olacak şekilde önceden hazırlanır. Her bir numuneye toplam hacim 100 µl olacak şekilde 1/1 oranında numune tamponu katılır ve 3 dakika kaynar su banyosunda inkube edilir. Daha sonra numuneler soğutulur, elektroforeze çok ince bir enjektör yardımıyla tatbik edilir. Tank kapağı kapatılarak alt tarafından (+) kablo (Anot), üstten (-) kablo (katod) yerleştirilir. Numunelerin elektriksel alanda yürümeleri için önce 80 voltta yarım saat, daha sonra 150 volta 4-5 saat oda sıcaklığında akım verilir. Sonra akım kesilerek, cam plakalar arasındaki jel dikkatlice çıkarılır. Yürütme tamponu tekrar kullanılmak üzere saklanır ve çıkarılan jel sabitleştirme çözeltisinde (% 50 izopropanol + % 10 TCA + % 40 safsu) 30-40 dakika bekletilir. Daha sonra sabitleştirme çözeltisinden çıkarılan jel özel kabına konularak, renklendirme çözeltisi üstünü örtünceye kadar eklenir ve 1,5-2 saat kadar çalkalayıcı üzerinde çalkalanır. Daha sonra renklendirme çözeltisinden çıkarılarak, renksizleştirme çözeltisine alınır. Belirli aralıklarla değiştirilmek suretiyle jelin zemin rengi açılıp, protein bantları belirginleşinceye kadar bu çözelti içinde çalkalanır. Jel renksizleştirme çözeltisinden çıkarıldıktan sonra fotoğrafı çekilerek uygun şekilde imha edilir.

Proteinlerde Mol Kütlesinin Hesaplanması

SDS-PAGE ile proteinlerin molekül kütlelerinin hesaplanabilmesi için öncelikle Bölüm 4'te anlatıldığı şekilde bir SDS-PAGE yapılmalı ve fotoğraflanmalıdır. Burada örnek olsun diye bir SDS-PAGE fotoğrafı çizilerek örnek verilecektir. SDS-PAGE yapılırken kuyulardan birine (tercihen 1. kuyu) veya ikisine (ilk ve son kuyu) molekül kütleleri bilinen en az beş ya da altı adet standart proteinin yüklenmesi gerekir. Molekül kütlesi tespit edilecek proteinlerin numuneleri ise ortadaki diğer kuyulara yüklenmesi daha uygun olur. Şekil 1'deki SDS-PAGE örneğimizden görüldüğü gibi 1. kuyuda molekül kütlesi 94 kDa olan fosforilaz B, molekül kütlesi 67 kDa olan bovin serum albümin, molekül kütlesi 43 kDa olan ovalbumin, molekül kütlesi 30 kDa olan karbonik anhidraz (CA), molekül kütlesi 20,1 kDa olan soya tripsin inhibitörü ve molekül kütlesi 14,4 kDa olan a-laktalbumin proteinlerinden oluşan standartlar proteinlerin, 2. ve 3. kuyularda ise molekül kütlesi bilinmeyen X ve Y proteinlerinin bantları bulunmaktadır. Jel fotoğrafının en altında ise numunelerin içinde bulunan ve SDS-PAGE'de proteinlerden daha hızlı yürüyen Coomassie Blue R-250 çizgisi mevcuttur. Jelin en üst kısmında ise protein numunelerinin yüklendiği tarak yerleri (kuyucuklar) bulunmaktadır.

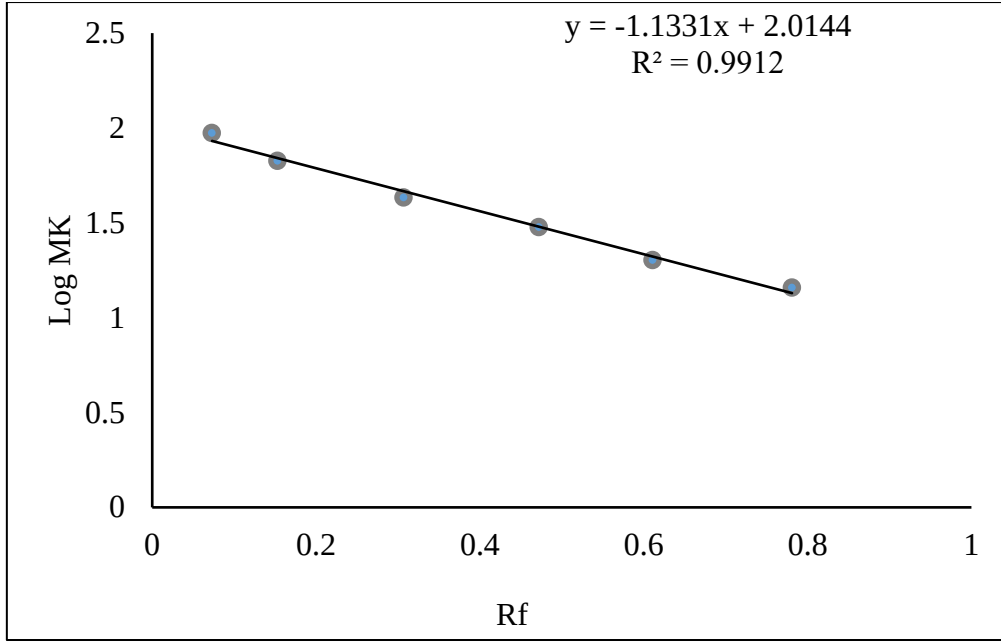
Mol kütlesi bilinmeyen bir proteinin mol kütlesinin belirlenebilmesi için öncelikle her bir standart proteinin ve molekül kütlesi bilinmeyen diğer proteinlerin tarak yerlerinden bant oluşturdıkları yer arasındaki mesafenin hassas bir şekilde ölçülmesi gerekmektedir. Daha sonra her bir proteinin yürüdüğü mesafenin Coomassie Blue R-250 boyasının yürüdüğü mesafeye bölümü sonucu standart ve diğer proteinler için bağıl geçiş mesafeleri (R_f değeri) hesaplanmalıdır. Daha sonra standart proteinlerin molekül kütlelerinin (M_K) logaritması alınarak Excel programında $R_f - \log M_K$ grafiği çizilir. Daha sonra bu grafikten elde edilen $y: mx+n$ tipi doğru denkleminde mol kütlesi bilinmeyen protein veya proteinlerin molekül kütleleri tespit hesaplanır. Şimdi bu hesaplamaları uygulamalı olarak yapmak için öncelikle örnek bir SDS-PAGE fotoğrafı çizelim (Şekil 1).



Şekil 1. SDS-PAGE işlemi sonucu elde edilen fotoğraf (Standart proteinler: fosforilaz B (94 kDa), bovin serum albümin (67 kDa), ovalbumin (43 kDa), karbonik anhidraz (CA) (30 kDa), soya tripsin inhibitörü 20,1 kDa ve a-laktalbumin (14,4 kDa)

Tablo 1. Şekil 1’de gösterilen standart proteinler, X ve Y proteinleri için yürüme mesafelerinden faydalanılarak elde edilen R_f ve $\log M_K$ değerleri

Proteinler/Boya	Molekül Kütleleri (kDa)	Yürüdükleri Mesafe (cm)	R_f değeri	$\log M_K$
Fosforilaz B	94	0,525	0,073	1,973
Bovin serum albümin	67	1,10	0,153	1,826
Ovalbumin	43	2,21	0,307	1,633
Karbonik anhidraz	30	3,40	0,472	1,477
Soya tripsin inhibitörü	20,1	4,40	0,611	1,303
a-laktalbumin	14,4	5,623	0,781	1,158
X proteini	Bilinmiyor	2,65	0,368	-
Y proteini	Bilinmiyor	3,64	0,510	-
Coomassie Blue R-250 boyası	0,826	7,20	-	-



Şekil 2. Standart proteinlerin R_f ve $\log M_K$ değerleri kullanılarak çizilen R_f - $\log M_K$ grafiği

Şekil 2’den de görüldüğü gibi R_f - $\log M_K$ grafiğinden elde edilen doğru denklemi $y = -1,1331x + 2,0144$ olarak bulundu. Bu denklemde x R_f , y ’de $\log M_K$ değerini göstermektedir. Molekül kütleleri bilinmeyen X ve Y proteinlerinin molekül kütleleri bu denklem vasıtası ile kolayca bulunabilir. Çünkü her iki protein için R_f değerleri SDS-PAGE fotoğrafı (Şekil 1) yardımıyla bulunarak Tablo 1’de gösterildi. Tablo 1’den görüldüğü gibi X ve Y proteinleri için elde edilen R_f değerleri sırası ile 2,65 ve 3,64 şeklindedir. Bu R_f değerleri X ve Y proteinleri için denklemde yerine konularak $\log M_K$ ’ya karşılık gelen y değerleri kolaylıkla tespit edilebilir. Bu değerler denklemde yerine konulduğunda X proteini için y değeri ($\log M_K$) 1,5974, Y proteini için y değeri ($\log M_K$) ise 1,4365 olarak bulunur. Bu değerlerin anti logaritmaları alındığında X proteini için molekül kütlesi yaklaşık olarak 39,57 kDa, Y proteini için ise 27,32 kDa olarak tespit edilir

KAYNAKÇA

- [1] Lehninger A.L., Principles of Biochemistry, Worth Publishers Inc. Newyork, 2005.
- [2] Keha, E.E., Küfrevioğlu Ö.İ., Biyokimya, 6. Baskı, Aktif Yayınevi, İstanbul, 2009.
- [3] Berg, J. M. Tymoczko, J.L. Stryer L. (2014). Çeviri Ed. A. Denizli, A.K. Özden, Biyokimya. 7. Baskıdan Çeviri, Ankara, Palme Yayıncılık.
- [4] Gözükara, M. E. (1997). Biyokimya. 3. Baskı, İstanbul, Nobel Tıp Kitabevleri.

Pt₆_C Nano Atom Kümesinin Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile İncelenmesi

Ayşe DEMİRKIRAN¹

Giriş

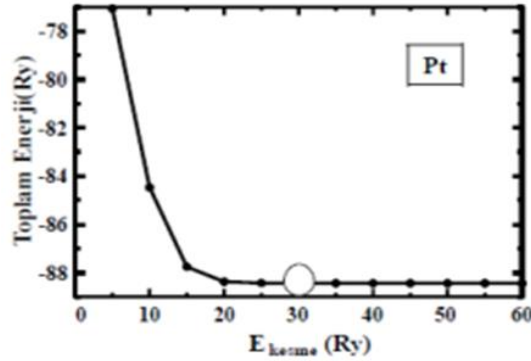
Atomlar ve kütle yapıları arasında bir ara model oluşturan kümelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri fizikteki en ilginç konulardan biridir. Nano boyutlara ilerledikçe, bulk yapısındaki özellikler dışında malzemenin farklı özellikleri ortaya çıktığı bilinmektedir. Örneğin, karbon nano tüpler, makroskopik boyutlarda kırılğan iken nano boyutlarda esnek ve sağlam özellik göstermektedir. Nano yapılar, yüksek katalitik aktivite, manyetik, elektriksel ve iletkenlik gibi belirli özelliklere sahiptir. Günlük hayatımızda kolaylıklar sağlayan yeni, farklı malzemelerin ortaya çıkması ve bu malzemelerin avantajları açısından önemli bir çalışma alanıdır. Bu model yeni malzemelerin tasarlanabilmesine olanak tanımaktadır. Bir sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerini nano ölçeğe bulmaya çalışan bu teorik yöntem yardımıyla sistemin temel durum enerjisi, elektriksel ve manyetik özellikleri hesaplanabilmektedir. Platin kümeleri, katalizörler, nano transistörler ve manyetik veri depolama amaçlı geliştirilebilir özellikleri açısından önemlidir. Bu nedenle çeşitli uygulama alanlarının olması platini son yıllarda üzerinde çalışılan bir konu haline getirmektedir. Platin kümelerinin katalitik özellikleri otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Platin, otomotiv endüstrisinde kirliliğe neden olan CO₂ gibi gazları azaltmak için kullanılan katalitik malzemelerden biridir. Platinin bulk yapısına bakıldığında, manyetik değildir, ancak 10-100 nm büyüklüğündeki platin kümeleri manyetik özellikler göstermektedir. Bu nedenle yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) ile Pt₆ kümelerinin olası konfigürasyonları arasından kararlı yapısı belirlenerek, C atomu adsorpsiyonunun tepe, dip ve köprü koşullarındaki konfigürasyonları üzerindeki yapılar bulundu. Enerji değerlerine bakılarak bu yapılarıdaki kararlı durum belirlenerek, elektronik ve manyetik özellikler incelendi. Küçük kümelerin yüksek hacim/yüzey oranları ve hacimsel hallerine göre sınırlı enerji aralıkları nedeniyle, geçiş metali kümelerinin hem teorik hem de deneysel çalışmaları son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Pt-C çalışmaları birçok yönden önemlidir. Platin ve karbon uygulamalarında platin/karbon katalizörleri, platin/karbon nanotüplerden oluşan nano-transistörler elde edilir. Platin-karbon mikrobiyal yakıt hücresi, fosforik asit yakıt hücresi, rekombinasyon katalizörü olarak kullanılabilir. Toksik kirleticilerin azaltılmasında önemli bileşenlerden biri de Pt, C etkileşmesidir. Küçük platin kümeleri ile tek C atomu etkileşmesi yeşil enerji için CO 'nun CO₂ 'ye dönüştürülmesinde önemli katalizörlerdir. Katalizörlük, CO₂ azaltma teknolojisi, platin metal katalizörlerin gelecekteki uygulanabilirliği hakkında daha etkili bir anlayış sağlamaktadır. Ayrıca C atomu küçük geçiş metallerinde kullanıldığında etkisi daha güçlü iken atom sayısının artmasıyla bu etki azalmaktadır. Bu çalışmada belirlenen küçük platin kümesinin C atomu ile etkileşmesi incelendi.

Materyal ve Metot

Bu çalışmada, kuantum espresso yazılımı ile pseudo potansiyel yöntemi kullanılarak iterasyonlar ile kümelerin denge durumu incelendi. Çalışmamızda düzlem dalga öz uyumlu alan (PWSCF) paket programları kullanılarak Pt₆ atom kümesinin özellikleri teorik olarak incelendi. Küme oluşturulurken Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değiş-dokuş potansiyeli ve ultrasoft

¹ Doktora Öğrencisi, Ege Üniversitesi

potansiyel kullanıldı. Kübik yapı 32 Å^0 olarak kullanıldı. Hesaplamalar yapılırken oluşan sonsuz sayıda düzlem dalga setine kısıtlama getirmek için kinetik enerji değerleri belirli bir kesme enerjisinden küçük olan düzlem dalgaları dahil edilmemizi sağlamaktadır. Kinetik kesme enerjisi (E_{kesme}) parametresini belirlerken, Pt atomunun özellikleri de dahil edilip, programa bilgiler belirtildiği şekilde girilerek toplam enerjiye karşılık E_{kesme} 'nin yakınsadığı değer (30 Ry) olarak bulunur. Platin kümesi için E_{kesme} toplam enerjiye göre değişimin olmadığı değer olarak Şekil 1' de gösterildiği gibi belirlendi. Kullanılan programda valans durumlarından çekirdek durumlarını ayırmada E_{kesme} enerjisi için Ry enerji birimi daha uygun olmaktadır.



Şekil 1. Pt Atomunun Kesme Enerjisi

Sadece gama noktasında iki atom arasındaki mesafe hesaplandı. Bu mesafeye göre, oluşturduğumuz tüm geometrik şekiller aynı potansiyeller kullanılarak gama noktasında belirlendi. Atomik kümelerin kendi kendine uyumlu alan hesabının elektronik yapısında nasıl değişikliklere neden olduğu incelendi. Oluşturulan şekillerin bağlanma enerjilerine göre en kararlı yapı belirlenerek, bu enerji değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$E_b = -(E_{\text{atomkümesi}} - nE_{\text{atom}})/n \quad (1)$$

Burada $E_{\text{atomkümesi}}$, kümenin toplam enerjisi, E_{atom} kümesindeki tek bir Pt atomunun enerjisi ve n , toplam atom sayısıdır. Belirlenen kararlı yapının karbon atomu ile iterasyonları sonucunda karbon atomu platine bağlandı. Aynı yöntemle hesaplamalar yapıldı ve sistemdeki değişimler hesaplandı. Tutunma enerjisi;

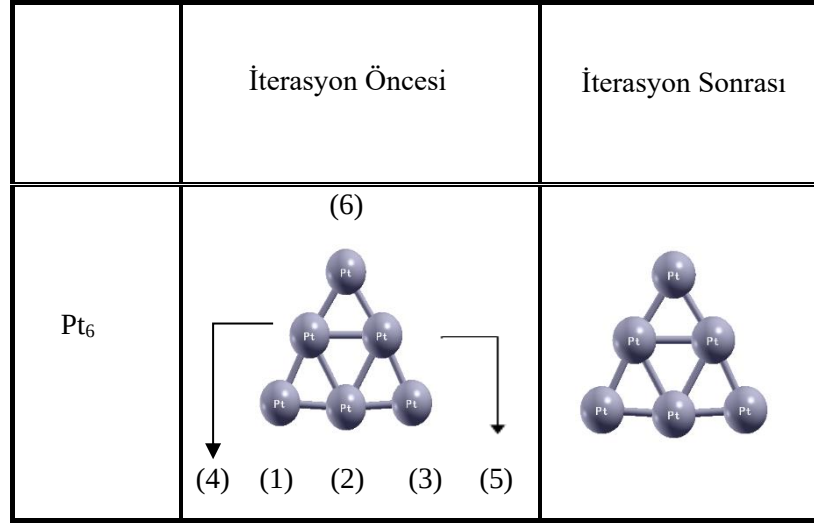
$$E_{\text{tu}} = -(E_{\text{top}} - E_{\text{atomkümesi}} - E_{\text{atom}}) \quad (2)$$

E_{top} , karbon atomunun bağlanmasıyla oluşan kümenin enerjisi, $E_{\text{atomkümesi}}$, kararlı saf platin kümesinin enerjisi, E_{atom} , C atomunun enerjisidir. En kararlı yapı belirlendi ve karbon atomları gönderilmeden önceki durumla karşılaştırıldı. Yük geçişleri, durum yoğunluk grafiklerinden elde edilen Löwdin sonuçlarına göre analiz edildi.

Bulgular

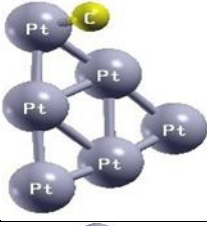
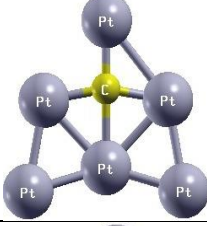
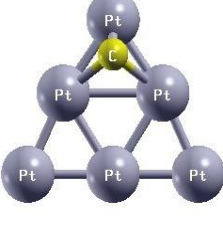
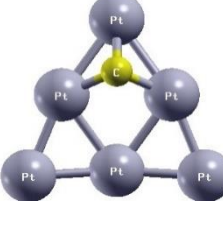
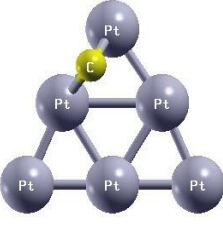
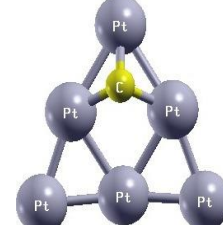
Pt_2 kümesinin kararlı yapısının bağ uzunluğu, bağlanma enerjisi ve mıknatıslanma değerleri sırasıyla 2.36 Å , 1.69 eV , $1.01 \mu\text{B/atom}$ olarak belirlendi. Bu değerler literatürle karşılaştırıldığında 2.37 Å , 1.68 eV , $1.00 \mu\text{B/atom}$ şeklindedir. Literatürden Pt_2 kümesinin deneysel verileri incelendiğinde bağ uzunluğu 2.33 Å , bağlanma enerjisi 1.63 eV olarak

bulundu. Pt₆ atom kümesinin iterasyonlar sonucunda oluşturulan kararlı yapısı Şekil 2’de gösterildi.



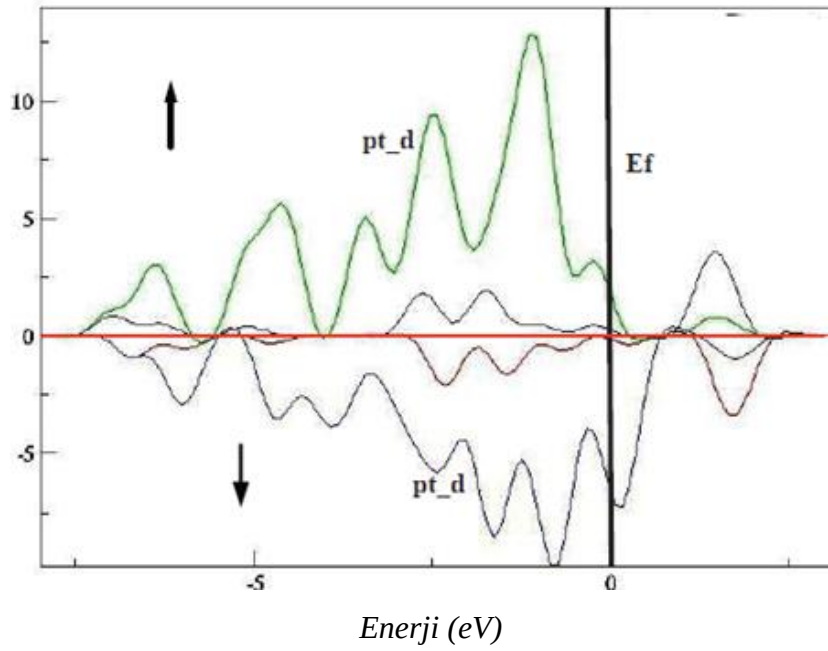
Şekil 2. Kararlı Pt₆ Atom Kümesi (Atomlar numaralandırıldı)

Pt₆ kümesinin kararlı yapısının iki boyutta kaldığı belirlendi. Bu nedenle, kümenin karbon atomu ile etkileşimi özellikle araştırıldı. İki boyutta kalmayı tercih eden yapının etkileşim sonucunda ortaya çıkacak farklılıklar ile daha net anlaşılacağı düşünülmektedir. Gronbeck ve ark. platin kümelerinin, küçük boyutlu atom numarası konfigürasyonlarında düzlemsel yapılarda en uygun sonuçlara sahip olduğunu elde ettiler. Nie ve ark., Pt₆'nın en sağlam yapısının bir eşkenar üçgen olduğunu bildirdiler. Bu nedenle farklı konfigürasyonlardan elde edilen Pt₆ kümelerinin kararlı yapısı belirlenerek, elde edilen kararlı yapının literatür ile uyumlu olduğu görüldü. Pt₆ kararlı kümesinin bağlanma enerjisi, mıknatıslanma değeri ve bağ uzunluğu sırasıyla 3,06 (eV), 0,54 μ B/atom, 2,54 (Å) şeklindedir. Literatürde bu değerler sırasıyla 3.08 (eV), 1.00 (μ B/atom), 2.47-2.61 (Å) olarak bulunmuştur. Kararlı yapının C atomu ile tepe, çukur ve köprü durumlarında etkileşimi gözlemlendi. Bu konfigürasyonlar Şekil 3'de gösterilmiştir. Bu konfigürasyonların üçüne de bakıldığında, platin atomlarının iterasyonlar sonucunda kararlı yapısının karbon atomu ile çukur durumdaki küme olduğu belirlendi. Konfigürasyonlardan platin atomlarının karbon atomu ile bağlanma isteğinin daha fazla olduğu görüldü. Özellikle platinin kararlı yapısına bağlı karbon atomunun konfigürasyonu incelendiğinde; iterasyonlar sonucunda yapının ortasındaki platin atomlarının karbon atomu ile bağ yapmayı tercih ettiği bulundu. Kararlı Pt₆ nano atom kümesinin iterasyonlar sonucunda yapısının iki boyutta kaldığı belirlendi. En az deformasyona sahip konfigürasyonun kararlı olduğu bulundu.

Durum	İterasyon Öncesi	İterasyon Sonrası
Tepe		
Çukur		
Köprü		

Şekil 3. C Atomu Tutunmuş Pt₆ Atom Kümesi

Karbon atomu eklenmeden önce kararlı yapının durum yoğunluğu – enerji grafiği Şekil 4'de gösterilmiştir. Platin atomunun iletkenliğine katkının Fermi seviyesine (E_f) yakın yörünge olan d yörüngesinden geldiği belirlendi. Platinin beklenen metal özelliği gözlemlendi.



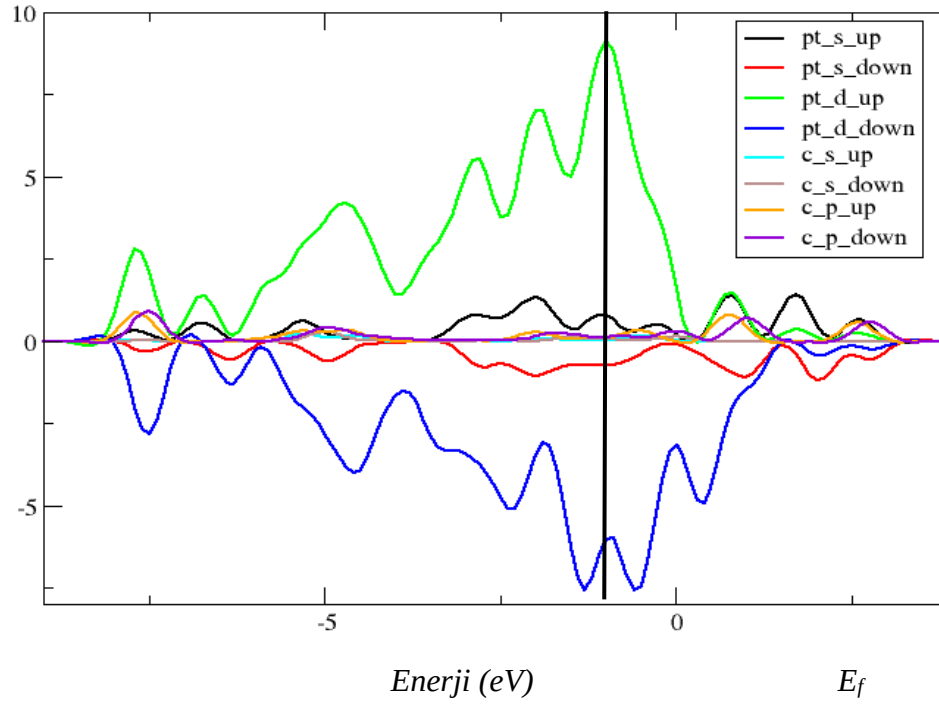
Şekil 4. Pt₆ Atom Kümesinin Durum Yoğunluğu-Enerji Grafiği [spin up(↑)/down(↓)]

Platin durum yoğunluğu hesaplamasının Löwdin analizine göre, Tablo 1'de gösterildiği gibi platin atomları arasındaki yük geçişleri incelendi. Bu analizin sonuçlarına göre, p orbitali üzerinden yük aktarımı olmadığı ve bu durum enerji- durum yoğunluk grafiğiyle tutarlıydı. Platin atomları arasındaki bağ sayısı aynı olan atomlarda (1, 3, 6 numaralı atomlar) yük azalmasının olduğu görüldü. 4 ve 5 numaralı atomların yük artışının da yakın olduğu belirlendi.

Tablo 1. Pt₆ Atom Kümesinin Löwdin Analizi

Atom Numarası	Valans Elektronlar	s orbital	p orbital	D Orbital
1	0.1260(-e)	1.266	0	8.860
2	0.2225(+e)	0.9869	0	8.7905
3	0.1217(-e)	1.2656	0	8.8561
4	0.2063(+e)	0.9774	0	8.8163
5	0.2085(+e)	0.9769	0	8.8146
6	0.1435(-e)	1.2842	0	8.8593

Karbon atomu kararlı Pt₆ nano kümesine eklendiğinde, dengede karbonun atomlar arasındaki çukura yerleştiği gözlemlendi. Bu yapının durum yoğunluğu - enerji grafiği çizilerek E_f düzeyine göre incelemesi yapıldı. Şekil 4'te gösterilen bu grafiğe göre platinin metalik özelliğini koruduğu belirlendi. Platin atomunun iletkenliğine yoğunlukla d orbitalinin katkı sağladığı belirlendi. Durum yoğunluğu grafiği sonucunda manyetik özellik göstermesi beklenmeyen karbon atomunun manyetik özelliklerinin platin kümesi ile etkileşime girmesi sonucunda oluştuğu gözlemlendi. Pt₆ atom kümesinin C atomu ile etkileşmesi sonucunda oluşan kararlı yapının durum yoğunluğu- enerji grafiği Şekil 5' de gösterildiği şekildedir.



Şekil 5. Pt_6 -C Atom Kümesinin Enerji-Durum Yoğunluğu Grafiği

Metal olan platinin karbondan daha fazla elektron vermek istemesi sebebiyle karbona bir yük geçişinin olduğu belirlendi. Karbon atomunun E_f seviyesi civarında iletkenliğe çok az da olsa katkı sağladığı görülmektedir. Karbon atomunun bağ yapmadığı platin atomlarının (1, 3 numaralı) yük kaybettiği görüldü. Karbon bağlanmasından sonra 6 numaralı platin atomunun yük kazandığı belirlendi. Tablo 1 ve Tablo 2'de karbon atomunun bağlı olmadığı platin atomları için bu karşılaştırma yapıldığında daha fazla yük kaybı olduğu tespit edildi. Önemli yük aktarımı ve platin ile karbon arasındaki değişimler göz önüne alındığında, karbon monoksit tespiti için iyi bir potansiyele sahiptir. Benzer şekilde Demir ve ark. Pt katkılı karbon nanotüpleri YFT ile inceleyerek yapısal ve elektronik özelliklerini belirlemişler ve önemli yük geçişleri gözlemlemişlerdir. Pt_6 'nın bağlanma enerjisi, karbonun Pt_6 kümesi üzerindeki kararlılığını tahmin etmeyi mümkün kılmaktadır. Kararlı yapının tutunma enerjisi değeri 2,73 (eV) olup, bu da daha iyi katalitik aktiviteye sahip enerji değerini göstermektedir.

Tablo 2. Pt_6 -C Atom Kümesinin Löwdin Analizi

Atom numarası	Valans Elektronları	s orbitali	p orbitali	d orbitali
1	0.1455(-e)	1.2251	0	8.9205
2	0.2650(+e)	0.9656	0	8.7694
3	0.1486(-e)	1.2253	0	8.9233
4	0.2360(+e)	0.9114	0	8.8526
5	0.2345(+e)	0.9115	0	8.8540
6	0.3575(+e)	1.0329	0	8.6095
7	4.3926(+e)	1.6944	2.6982	0

Sonuç

Olası konfigürasyonlardan Pt_6 atom kümesinin kararlı yapısı belirlendi. İki boyutta stabil olan ve literatürle uyumlu olan Pt_6 nano kümesinin özellikleri araştırıldı. Durum yoğunluğu-enerji grafiği değerlendirildi. İletkenliğe en çok hangi yörüngenin katkıda bulunduğu belirlendi. Pt_6 -C kümesinin manyetik, elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile gama noktasında araştırıldı. İki boyutlu kararlı saf yapının özellikleri ile karbon tutunmuş Pt_6 kararlı yapısının özellikleri karşılaştırıldı. Tepe, çukur ve köprü durumlarında bağ yapmak için bağlanan platin kümelerinin yapıları gösterildi. Karbon atomlarından oluşan atom kümelerinin en kararlı yapısının çukura gönderilen yapı olduğu belirlendi. Diğer konfigürasyonlara bakıldığında, karbon atomunun sürekli bir çukur durumunda kalma eğiliminde olduğu bulundu. Bir yörüngeden diğerine yük geçişlerini belirlemek için Löwdin analizi yapıldı. Geçiş metali olan platin, metal olmayan karbon atomu ile etkileşime girdiğinde metalik özelliklerde değişiklikler gözlemlendi. Bu en yüksek atom sayısına sahip konfigürasyon olan Pt_6 kümesindeki her atom için ayrı ayrı incelendi. Platin kümesinin karbon atomu ile güçlü bir etkileşim gösterdiği literatür ile doğrulandı. Pt_6 kümesinin geometrik yapısı, bu kümenin özellikleri,

karbon atomu ile etkileşimi ve manyetizasyon değerleri belirlendi. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, güçlü bir şekilde bağlı sistemleri ve bunun sonucunda ortaya çıkan kovalent, metalik ve iyonik bağları açıklamada çok başarılıdır. İyonlaşma potansiyeli ve elektronik durumlar arasındaki geçiş durumları iyi tahmin edilmiştir. Bu program ve yaklaşımda gerekirse spin de dahil edilebilir ve yoğunluk spin up ve spin down olmak üzere iki ayrı katkı olarak yazılır. Bu nedenle çalışmada bu yaklaşım kullanılmıştır.

KAYNAKÇA

- Kadıoğlu, Y., Demirkıran, A., Yaraneri, H., Aktürk, Ü.O. (2014) Investigation of NH_3 and H_2 adsorption on Pt_n ($n=2-15, 18, 22, 24$) clusters by using density functional theory. *Journal of Alloys Computational*, 591, 188-200. Doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.074.
- Sebetçi, A., A. (2006) Density functional study of bare and hydrogenated platinum clusters. *Chemical physical*, 301, 9-18. Doi: 10.1016/j.chemphys.2006.09.037.
- Apra, E., Fortunelli, A. (2000) Density functional study of Pt_{13} and Pt_{55} cuboctahedral clusters. *Journal of Molecular Structure*, 501: 251-259. Doi:10.1016/S0166-1280(99)00436-4.
- Xiao, L., Wang, L. (2004) Structure of platinum clusters: planar or spherical. *Journal of Physical Chemistry A*, 108: 8605-8614. Doi:10.1007/s11224-020-01679-6.
- Kumar, V., Kawazoe, Y. (2008) Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: planar, layered, pyramidal, cage, cubic and octahedral growth. *Physical Review B*, 77, 205418. Doi: 10.1013/PhysRevB.77..205418.
- Majumder, C., Bhattacharya, K. (2007) Growth pattern and binding trends in Pt_n ($n = 2-13$) clusters: theoretical investigation based on first principle calculations. *Chemical Physics Letters*, 446, 374-379. Doi:10.1016/j.cplett.2007.08.084.
- Chen, L., C. Cooper, A., P. Pez, G. and Cheng, H. (2007) Density Functional Study of Sequential H_2 Dissociative Chemisorption on a Pt_6 Cluster. *J. Phys. Chem. C*. 111, 5514-5519. Doi:10.1021/jp070181s.
- Gao, K., RongZhang, X., ChengYu, Z., YingHuo, P. (2018) Structure stability and electronic properties of Pt_mIr_n ($m+n=2-7$) clusters: A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1138. Doi:10.1016/J.COMPTC.2018.016.
- Dey, S., Nand, B., Plaban, K. G., Ramesh, S. J., Deka, C. (2017) DFT insight on oxygen adsorbed platinum trimer cluster (Pt_3) for CO oxidation. *Computational and Theoretical Chemistry*. 1114. Doi:10.1016/j.comptc.2017.05.023.
- Sebetçi, A. (2004) The Structure, Energetics and Melting Behavior Of Free Platinum Clusters. Ph. D., Department of Physics, Doi:10.1016/S0039-6028(02)02502-5.
- Fortunelli, A. (1999) Density functional calculations on small platinum clusters. *Journal of Molecular Structure*, 493, 233-240. Doi:10.1016/S039-6028(02)02502-5.
- Gronbeck, H., Andreoni, W. (2000) Gold and platinum microclusters and their anions: Comparison of structural and electronic properties. *Chem. Phys*, 262, 1. Doi: 10.1016/S0301-0104(00)244-4.
- Nie, A., Wu, J., Zhou, C., Yao, S., Luo, C., Forrey, R. C., Cheng, H. (2007) Structural evolution of subnano platinum clusters. *Int. J. Quantum Chem.*, 107, 219. Doi: 10.1002/qua.21011.
- Demir, S., Fellah, M. F. (2020) A DFT study on Pt doped (4,0) SWCNT: CO adsorption and sensing. *Applied Surface Science*, 504, 144141. Doi: 10.1016/j.rinp.2021.103964.
- Vasude, P. B., Jaiswal, S., Vijay, K. (2013) Interaction of a carbon atom on small platinum clusters and its effects on hydrogen binding. *Chemical Physics Letter*, 560, 42-46. Doi:10.1016/j.cplett.2013.01.006.
- Yan, G., Gao, Z., Zhao, M., Yang, W., Ding, X. (2020) CO_2 hydrogenation to formic acid over platinum Cluster doped defective graphene: A DFT study. *Applied Surface Science*, 517, 146200. Doi:10.1016/j.apsusc.2020.146200.

Yan, G., Gao, Z., Zhao, M., Kaima, Ding, Z., Yang, W., Ding, X. Mechanism study on CO₂ reforming of methane over platinum cluster doped graphene: A DFT calculation. *Molecular Catalysis*, 497, 111205. Doi:10.1016/j.trmi.2020.

Malatya-İnönü Caddesi ve Yakın Çevresinin Mevcut Fiziksel Durumun İrdelenmesi

Filiz ATEŞ¹
Ahmet Salih GÜNAYDIN²

Giriş

Kent, insanların yoğun bir şekilde yerleşik olarak yaşadığı, genellikle büyük nüfusa sahip ve karmaşık bir altyapıya sahip yerleşim birimini ifade eder. Kentler, genellikle ekonomik, sosyal, kültürel ve politik faaliyetlerin yoğunlaştığı alanlar olarak kabul edilir (Hillier, 2001). Kentler, kırsal bölgelerden farklı olarak daha fazla iş fırsatı, eğitim, sağlık hizmetleri, ulaşım olanakları gibi kaynaklara erişim imkânı sunar. Kent, ekonomik büyüme, kültürel çeşitlilik ve teknolojik gelişme gibi pek çok önemli etkenin bir araya geldiği dinamik bir yapıyı yansıtır (Yavuz, 2019).

Kentsel mekân, kentin fiziksel çevresini oluşturan alanları ifade eder. Bu alanlar, binalar, sokaklar, caddeler, parklar, yeşil alanlar, meydanlar, alışveriş merkezleri, endüstriyel tesisler ve diğer yapılarla şekillenir (Günaydın & Altunkaya, 2019). Kentsel mekanlar, kentin sakinlerinin günlük yaşamlarını sürdürdüğü, çalıştığı, eğlendiği ve etkileşimde bulunduğu yerlerdir. Kentsel mekanların tasarımı, planlaması ve yönetimi, şehirlerin işlevselliği, estetiği, sürdürülebilirliği ve yaşanabilirliği üzerinde büyük etkiye sahiptir (Günaydın, 2018).

Kentsel mekanlar, farklı kullanım amaçlarına hizmet ederler, bu da konut, ticaret, sanayi, eğitim, kültür ve eğlence gibi çeşitli alanları içerir. Kentsel mekanlar aynı zamanda sosyal etkileşimlerin, kültürel etkinliklerin ve toplumsal ilişkilerin geliştiği yerlerdir (Jacobs, 1993). Bu nedenle, kentsel mekanların tasarımı ve düzenlenmesi, şehirlerin sakinlerinin yaşam kalitesi ve refahı üzerinde büyük bir etki yaratır. Ayrıca, kentsel mekanlar kamusal alanlar, yeşil alanlar ve açık hava etkinlikleri gibi toplumun ortak ihtiyaçlarını da karşılamalıdır.

Kentsel alanlar, sürekli değişen ve gelişen mekânsal formlara sahip olup, bu formların incelenmesi ve anlaşılması, şehirlerin planlanması ve tasarlanmasında temel bir gerekliliktir. Bu değişim, nüfus artışı, kentsel genişleme ve çevresel faktörler gibi bir dizi etkenden kaynaklanmaktadır ve kentlerin fiziksel çevreleri, bu etkenlerin bir sonucu olarak sürekli olarak evrim geçirmektedir (Günaydın & Yücekaya, 2020).

Cadde, yerleşim alanlarında, genellikle binaların iki yanında uzanan kamusal bir yol veya sokak olarak tanımlanır. Caddeler, taşıt trafiği, yaya trafiği veya her ikisi için kullanılacak çok amaçlı alanlar olup, şehirlerin ana arterleri, alışveriş bölgeleri, konut alanları veya sanayi bölgeleri gibi farklı amaçlara hizmet etmek üzere tasarlanabilirler (Gehl, 2020).

Cadde, kentlerin temel altyapı öğelerinden biridir ve kent içi ulaşımın önemli bir parçasını oluşturur. Bu nedenle, cadde tasarımı, trafik akışını düzenleme, yaya güvenliğini sağlama, çevre düzenlemesi ve kentsel estetik gibi konuları içeren kent planlaması ve tasarımı

¹ Yüksek Lisans Öğrencisi, İnönü Üniversitesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Malatya (Orcid: 0000-0002-6757-3810)

² Doç.Dr, İnönü Üniversitesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü (Orcid: 0000-0001-5799-0445)

açısından kritik bir rol oynar. Caddeler, genellikle binaların önünde bulunan kaldırımlar, yeşil alanlar, aydınlatma sistemleri, trafik işaretleri ve diğer altyapı unsurlarıyla birlikte düşünülür. Ayrıca, çevrelerine ve kullanım amaçlarına göre farklı şekil, genişlik ve tasarıma sahip olabilir (Üzmez, 2009).

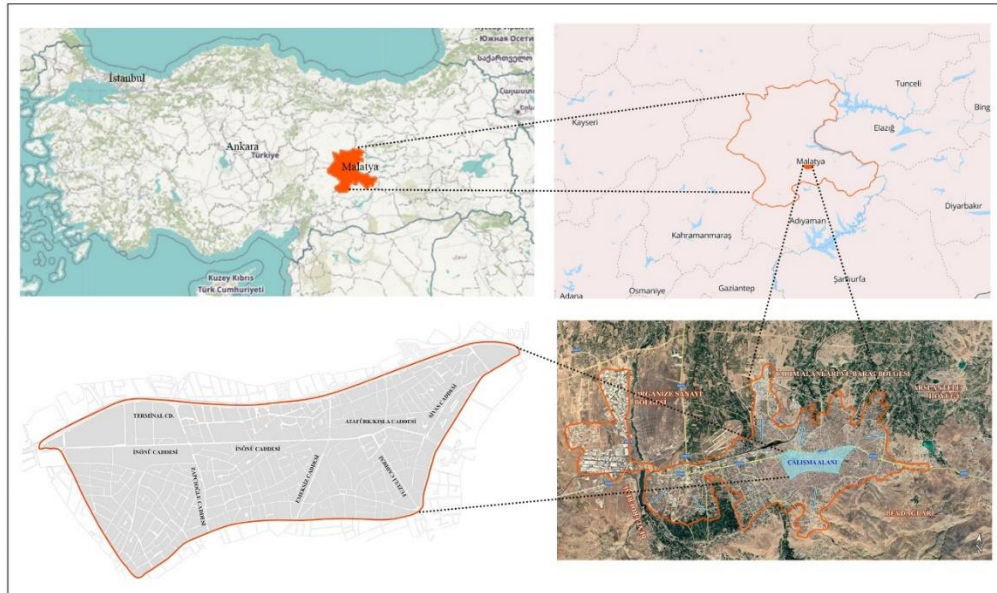
Bir kentin fiziksel çevresinin analizi, kentsel planlama ve tasarım süreçlerinin temel bir parçasıdır. Ana caddeler, kentlerin dolaşımının omurgasını oluşturur ve bu caddelerin fiziksel özellikleri, kentin genel işlevselliği, estetiği ve kullanılabilirliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bir caddeyi tam olarak anlamak ve optimize etmek için, fiziksel özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir (Günaydın & Yücekaya, 2020).

Bu çalışma, bir caddenin fiziksel özelliklerini detaylı bir şekilde irdelemeyi amaçlamaktadır. Caddedeki trafik yoğunluğu, dolulu-boşluk oranı, yeşil alanlar, bina yükseklikleri, peyzaj elemanları ve diğer önemli özellikler göz önüne alınarak caddenin tasarımı ve kullanımı hakkında önemli veriler sunmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, bu çalışma, bir caddenin fiziksel özelliklerinin ayrıntılı bir incelemesini sunarak kentsel alanların daha yaşanabilir ve işlevsel hale getirilmesine katkıda bulunmaktadır.

Materyal

Bu çalışmanın temel odak noktası, Malatya ilinin şehir merkezinde bulunan İnönü Caddesi ve yakın çevresidir. Malatya, Doğu Anadolu Bölgesi'nde, 37° 54' ile 39° 03' kuzey enlemleri ve 38° 45' ile 39° 08' doğu boylamları arasında bulunan bir il konumundadır (Şekil 1). İl toplamda 12.412 km² 'lik bir yüz ölçümüne sahiptir. Malatya, coğrafi olarak önemli bir noktada yer almaktadır çünkü Akdeniz, İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgeleri arasında doğal geçişin sağlandığı bir konumdadır, (Malatya Kent Rehberi,2013).

Bu çalışma, Malatya ilinin şehir merkezinde yer alan İnönü Caddesi ve yakın çevresinin mekansal analizi ve karakterizasyonu üzerine odaklanmaktadır. İl genelindeki coğrafi konumu ve coğrafi özellikleri, İnönü Caddesi ve bu çevrenin fiziksel ve mekansal özelliklerini anlamamıza yardımcı olacaktır.



Şekil 1. Çalışma Alanının Coğrafi Konumu

İnönü Caddesi, Malatya'nın Battalgazi İlçesi'nde, 38.347923 enlem ve 38.302540 boylamda konumlanmış önemli bir caddedir. Bu cadde, yaklaşık 2 kilometre uzunluğa sahiptir. Malatya ilinin en prestijli caddelerinden biri olarak kabul edilmektedir. İnönü Caddesi, eğitim ve sağlık kurumları, kafe ve restoranlar, alışveriş mekanları gibi çeşitli ticari işletmelere ev sahipliği yapmaktadır, (Malatya Kent Rehberi,2013).

Ayrıca, bu cadde, toplama ve dağıtma işlevi gördüğü için oldukça yoğun bir trafiğe sahiptir. İnönü Caddesi, hem ticari hem de toplumsal anlamda Malatya şehir merkezinin önemli bir parçasını temsil etmektedir. (Şekil 2).



Şekil 2: İnönü Caddesi görselleri

Karayollarında doğu-batı anayollarından biri olan D300 ve Malatya'nın kuzeyinden gelen D875 yolları geçmektedir, (Malatya Kent Rehberi, 2013). D300 yolu, çalışma alanının kuzey sınırından geçmektedir. Şehir merkezine ulaşmak isteyen bir kullanıcının, İnönü Caddesi üzerinden kolayca D300 yoluna devam etmesi mümkündür. Malatya'nın İnönü Caddesi, şehir merkezini doğu ile batı arasında birleştiren bir ana cadde olarak görev yapmaktadır. İnönü Caddesi'nin kuzeyinde Çevre Yolu bulunmaktadır. Çevre Yolu ile İnönü Caddesi arasındaki bölge, yoğun ticaretin yapıldığı bir bölge olarak bilinir. (Niyazi Mısıri Caddesi, Bakırcılar Çarşısı, Mısır Çarşısı, Sebze hali, Kasap Pazarı) İnönü Caddesi şehir merkezini bir uçtan diğer uca bağlayan lineer bir akstır. Bu çalışmadaki diğer materyaller;

- 1/25000 Malatya ili halihazır haritası
- 1/1000 Malatya ili halihazır haritası
- Google Earth haritalar
- Google fotoğraflar
- Photoshop programları

YÖNTEM

Çalışmanın son aşamasında ise; çalışma alanı ve yakın çevresinin literatür taraması sonucunda belirlenen fiziksel parametreler doğrultusunda değerlendirilmiştir. Fiziksel parametrelerin belirlenmesinde; Yavuz (2019), Jacobs (1993), Gehl (1980), Günaydın ve Altunkaya (2019), Günaydın (2018), Üzmez (2009)'in çalışmalarından yararlanılmıştır. Bu parametreler: doluluk-boşluk, kat analizi, toplu taşıma ve ulaşım, yeşil alan ve ağaçlandırma, yapısal ve bitkisel peyzaj elemanlarıdır.

Doluluk boşluk, Çalışma alanında bize ne kadarlık bir kullanım alan olduğu, ne kadarlık bir boş alana sahip olduğu bilgisi için önemli bir analizdir.

Kat analizi, Çalışma alanında kat yüksekliği ile cadde/sokak kullanım durumu arasında ilişkiyi irdeleyebilmek için oluşturulmuştur. Halihazır harita üzerinden gerekli düzenlemeler yapılarak ve Google Earth programından sağlanması yapılarak oluşturulmuştur.

Ulaşım, Çalışma alanına giden birinci dereceden ana güzergahlar göz önünde bulundurulmuştur. Duraklardan 400 metrelik yarı çaplar oluşturularak, toplu taşıma için olan durakların yeterliliğine bakılmıştır. Güzergahların kesişip kesişmediği kontrol edilerek kullanıcı için kolay erişim durumuna bakılmıştır. Harita elde edilirken, Büyükşehir Belediyesinin güzergâh bilgilerinden de yararlanılmıştır.

Yeşil alan, Kentsel kamusal alanlarda, kullanıcıların mekân tercihini %55 yeşil alan belirlemektedir. (Özdemir, 2009) Çalışma alanında bulunan yeşil alanlar ve İnönü Caddesinde yer alan ağaçlar halihazır ve gözlem ile analiz edilmiştir.

Yapısal ve bitkisel peyzaj elemanları

Oturma Grupları: Kentsel alanlar, toplumsal etkileşimi teşvik eden, dinlenme imkanları sunan ve estetik açıdan hoş bir çevre yaratmayı amaçlayan önemli unsurlardır. Çalışma sınırında yer alan oturma gruplarının adedi, çeşitliliği incelenmiştir.

Çöp Kutusu: Kentsel alanların sürdürülebilir ve düzenli bir şekilde yönetilmesi, çevresel estetiğin korunması ve halk sağlığının sağlanması için önemli faktörlerden biri de çöp kutularıdır. Çalışma sınırında yer alan çöp kutularının aralarındaki mesafe, boyutu, çeşitliliği incelenmiştir.

Sınırlayıcılar: Kentsel alanlarda sınırlayıcılar, farklı alanları ve kullanım alanlarını belirlemek, trafiği düzenlemek, güvenliği artırmak ve estetik bir çekicilik sağlamak gibi çok çeşitli fonksiyonları yerine getirirler. Çalışma alanında bulunan sınırlayıcıların çeşitliliği, boyutu ve yeterliliği incelenmiştir.

Kaldırım: Kentsel mekanların zemin döşemeleri, bu alanların kullanılabilirliğini, erişilebilirliğini, güvenliğini ve estetik çekiciliğini belirleyen temel unsurlardır. Çalışma alanında yer alan kaldırımların zemin döşemelerinin fiziksel durumu, kullanılabilirliği incelenecektir.

Bitkiler: Caddelerin ağaçlandırmaları planlanırken karbon tutma kapasitesi ve gölgelendirmeleri göz önünde bulundurulması gereken en önemli etkenlerdir (Yücekaya, M., & Uslu,2020). Bu kapsamda çalışma alanında bulunan ağaçların türleri, karbon tutma oranları ve gölgelendirmesi incelenecektir.

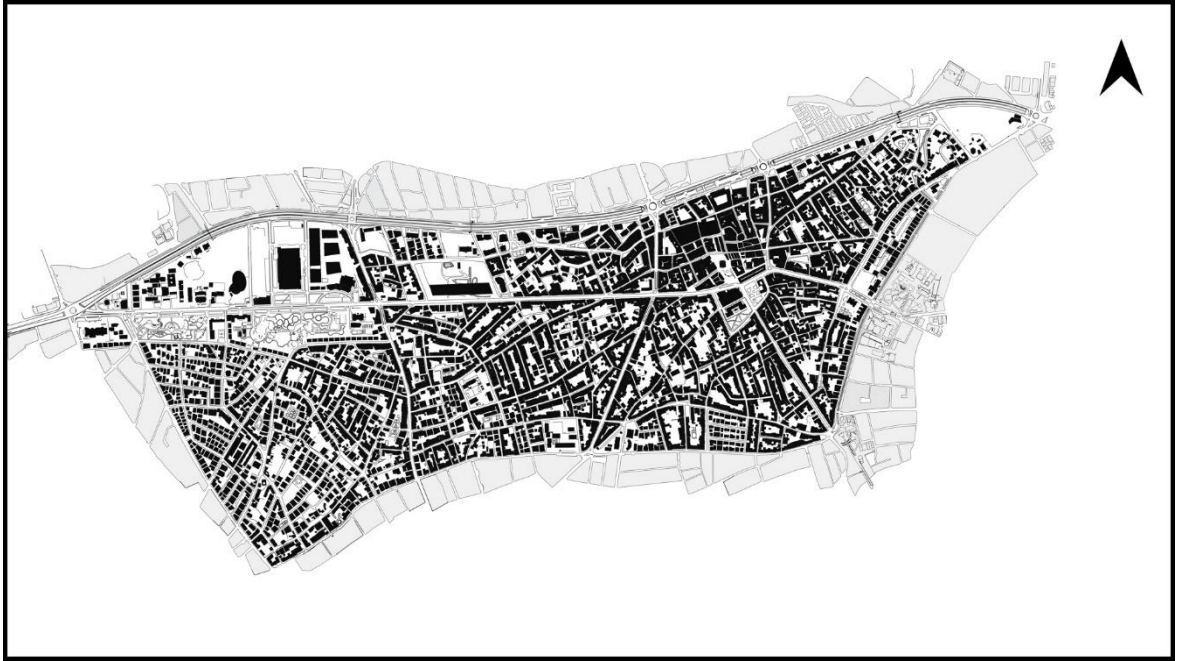
Bu analizler sonucunda, çalışma alanının hem mevcut hem de gelecekte ortaya çıkabilecek sorunlarının tanımlanması ve çözüm önerilerinin geliştirilmesi bağlamında büyük bir öneme sahiptir. Bu analizler, kentsel tasarım projelerinin hazırlanmasında temel oluşturabilecek önerileri geliştirmeyi amaçlamaktadır. Mevcut alan kullanımları,

iyileştirilebilir veya geliştirilebilir. Bu çerçevede, çekim alanının noktasal değil, bölgesel bir yaklaşım gerektiren bir niteliğe sahip olduğu ve yoğunluk dağılımının daha dengeli bir şekilde sağlanabileceği düşünülmektedir. Bu tür bir yaklaşım, mekân kullanımlarında daha kapsamlı bir bütünleşmeyi mümkün kılabilir.

BULGULAR

Yapılan analizler, fotoğraflamalar ve saha çalışmaları ele alındığında;

Çalışma alanının %80'lik bir doluluğa sahip olduğunu ve bu doluluk yayaların sıkışıklık hissettiği, geniş ferah olarak tanımlanabilecek alanların kısıtlı olduğunu bu da görsel anlamda karışıklıkla birlikte kullanıcıya pasif kullanım şansı da vermemektedir. Aynı zamanda alanda doluluğun yüksek oranda olması araçların park sorununu ortaya çıkardığından cadde üzeri, yol kenarı park oranlarının arttığı da söylenebilir. Bu durum, sokak ve caddelerde kullanım açısından sıkışıklığa yol açmaktadır. (Şekil 3)



Şekil 3: Doluluk/Boşluk Analizi

Çalışma alanı bölgesindeki, ağaç ve park oranları dağılımına bakıldığında yeşil alanların yetersiz kaldığı görülmektedir. (Şekil 4) Alanın doğu ucunda Hürriyet Parkı ve devamında Millet Bahçesi bulunurken, batı ucunda ise Sümer (Abdullah Gül) Parkı bulunmaktadır. Ağaçlandırmanın yoğun olduğu yerler ise Kanalboyu ve konut yerlerinin arka bahçeleridir. İnönü Caddesinde de ağaçlandırma vardır, yetersiz veya az değildir. Lakin kullanıcının geçiş esnasında gölgesinden yararlanma dışında kullanım sağlayacak herhangi bir konstrüksiyon elemanı bulunmamaktadır. Ağaç altı oturma, dinlenme birimleri gibi bir alan bulunmamaktadır. Alanda bulunan Yeni Camii önünde ağaç altı oturma birimleri bulunmaktadır lakin yetersiz kalmaktadır. Yeni Cami'nin arka tarafında kalan Akpınar, Niyazi Mısri gibi yoğun alışveriş kullanımına sahip bölgelerde ise neredeyse hiç ağaç bulunmamaktadır. Yoğun kullanılan bu alan kullanıcıya alışveriş dışında bir etkinlik çeşidi sunmamaktadır.



Ulaşım analizi (Şekil 6) ve toplu taşıma analizi (Şekil 5) incelendiğinde, ulaşımın İnönü Caddesi ve ona bağlanan caddeler üzerinde yoğun olduğu görülmektedir. Bu durum tüm yoğunluğu belirli caddelerde toplayarak hiyerarşik dengenin bozulmasına sebep olmaktadır. Bir önceki bölümde yapılan lokal sinerji analizi sonucu da bu analiz sonucunu desteklemektedir. Yoğunluğun olduğu sokaklarda toplu ulaşımın olmaması veya yetersiz olması özel araç sayısını arttırmakta, artan özel sayılarıyla zaten yapısal doluluğu olan bölgede park yeri sorunu büyüyünce araçlar yol kenarlarını ve kaldırımları işgal etmektedir. Bu durumda yaya olarak alışveriş yapan kullanıcıların konfor, ulaşım, güvenlik seviyeleri düşmektedir.

Peyzaj Elemanları

Mevcut Yapısal Peyzaj Elemanları

Yapısal peyzaj elemanları, dış mekân tasarımında estetik, işlevsellik ve çevresel uyumun birleştiği unsurlardır. Bahçe, park, kamusal alan ve ticari alan gibi yerlerde kullanılırlar. Bu elemanlar, açık havada hoş bir atmosfer yaratmanın yanı sıra doğal ve yapay öğelerin uyumunu sağlamak amacıyla düzenlenir (Yücekaya & Kocatürk 2017).

Çalışma alanında bulunan ve incelediğimiz yapısal peyzaj elemanları bank, çöp kutuları, baba ve ferforje gibi sınır elemanları, sokak trafik uyarı levhaları ve reklam panoları şeklinde bilgilendirme panoları, aydınlatma ve telefon direkleri gibi kent donatı ve mobilyaları ile parke taşı, baskı beton gibi zemin döşemeleridir.

Çalışma alanında Kapalı çarşı üzerinde, Yeni Camii önü ve Soykan Meydanında, Sanat Sokağında ve Sümer Parkında oturma birimleri bulunmaktadır. (Şekil 8) Tüm alan ele alındığında %2 lik bir kısma denk gelmektedir. Özellikle yoğun yaya kullanımının olduğu Akpınar Caddesi, İnönü Caddesi, Niyazi Mısri Caddesi gibi yerlerde hiç oturma birimleri bulunmamaktadır. Oturma birimlerinin eksikliği, kentsel alanların insanlar için daha az davetkar hale gelmesine neden olabilir. Bu sorun, yaşam kalitesini düşürebilir ve kent sakinlerinin kendi çevrelerine bağlılığını azaltabilir. Oturma birimleri, sadece fiziksel bir ihtiyaç değil, aynı zamanda sosyal bağlantılarını sürdürdükleri, toplumsal yaşamın bir parçası oldukları yerlerdir. Çalışma alanında bulunan oturma elemanları çeşitlilik göstermesinyle birlikte ortak bir tasarım dili bulunmamaktadır. Ortak bir mimari dil benimsenerek çeşitlilik oluşturulması kimliği olan alanlar oluşturabilir.



Şekil 8: Çalışma Sınırı içerisindeki oturma birimleri (Google earth, 2022)

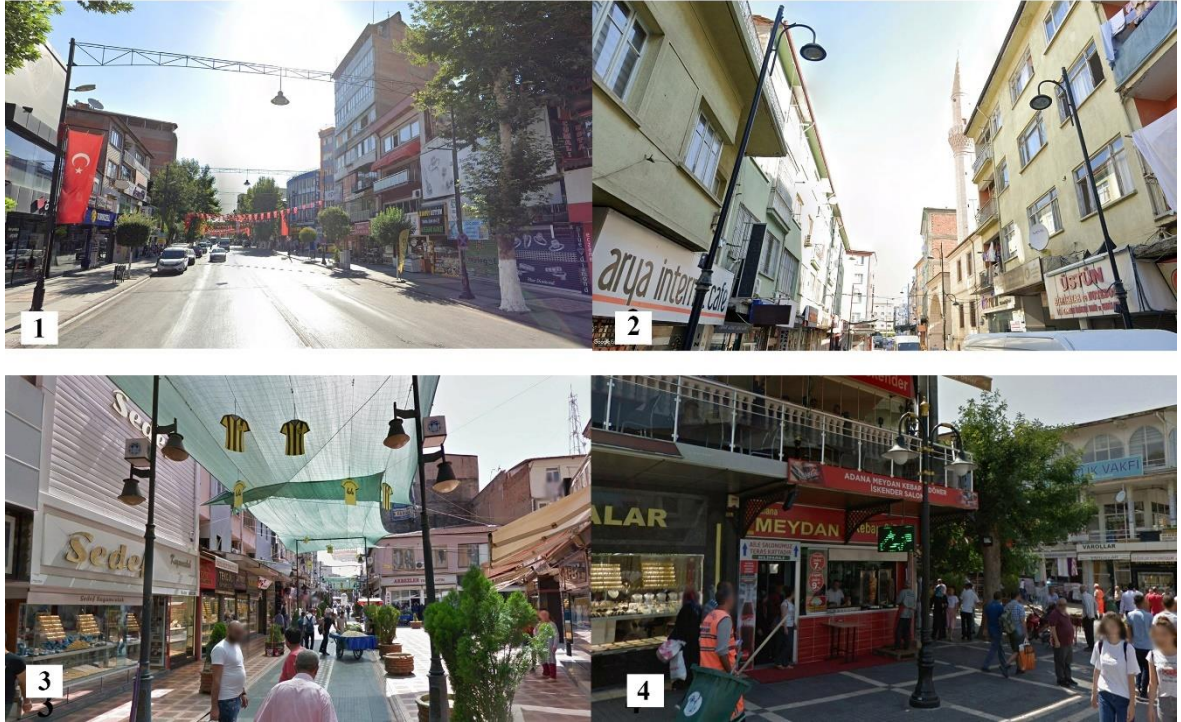
Çalışma alanında caddelerde 2 nolu çöp kutusu bulunurken, konut bölgelerinde 1 nolu çöp kutusu bulunmaktadır. (Şekil 9) Yoğun kullanıma sahip İnönü Caddesi, Fuzuli Caddesi, Atatürk Caddelerinde çöp kutusunun yetersiz ve küçük kalmasından dolayı ağaç altına çöp bırakılmaktadır. Çöp ve atıkların açıkta bırakılması, kamusal alanların hoş olmayan bir görünüme sahip olmasına yol açar. Bu da hem yerel sakinlerin hem de ziyaretçilerin olumsuz

bir izlenim edinmesine neden olabilir. Estetik açıdan hoş olmayan görüntüler, kentin imajını olumsuz etkileyebilir.



Şekil 10: Çalışma Sınırı içerisindeki çöp kutuları (Google earth, 2022)

Çalışma alanında aydınlatma elemanlarının yeterli sayıda ve mesafede olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 11). Şekil 11’de de görüldüğü gibi farklı tasarımlar kullanılmıştır. Farklı aydınlatma direklerinin kullanılması, kent peyzajının çeşitliliğini ve güvenliğini artırmada önemli bir rol oynar. Çeşitli aydınlatma direkleri, farklı alanlarda farklı ihtiyaçları karşılamak üzere tasarlanabilir ve kentsel alanın genel karakterini zenginleştirebilir.



Şekil 11: Çalışma Sınırı içerisindeki aydınlatmalar (Google earth, 2022)

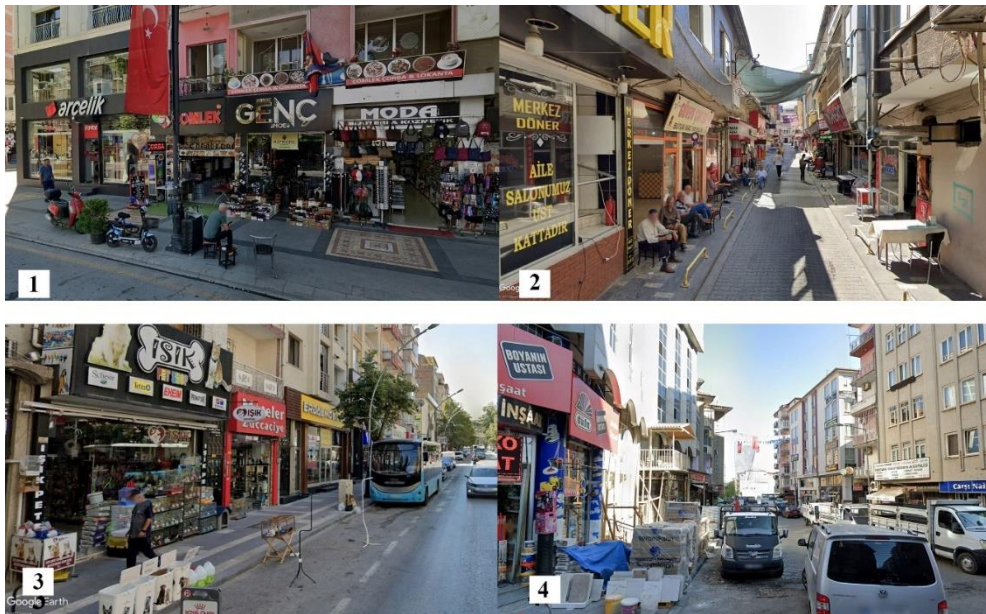


Şekil 12: Çalışma Sınırı içerisindeki kaldırımlar (Google earth, 2022)

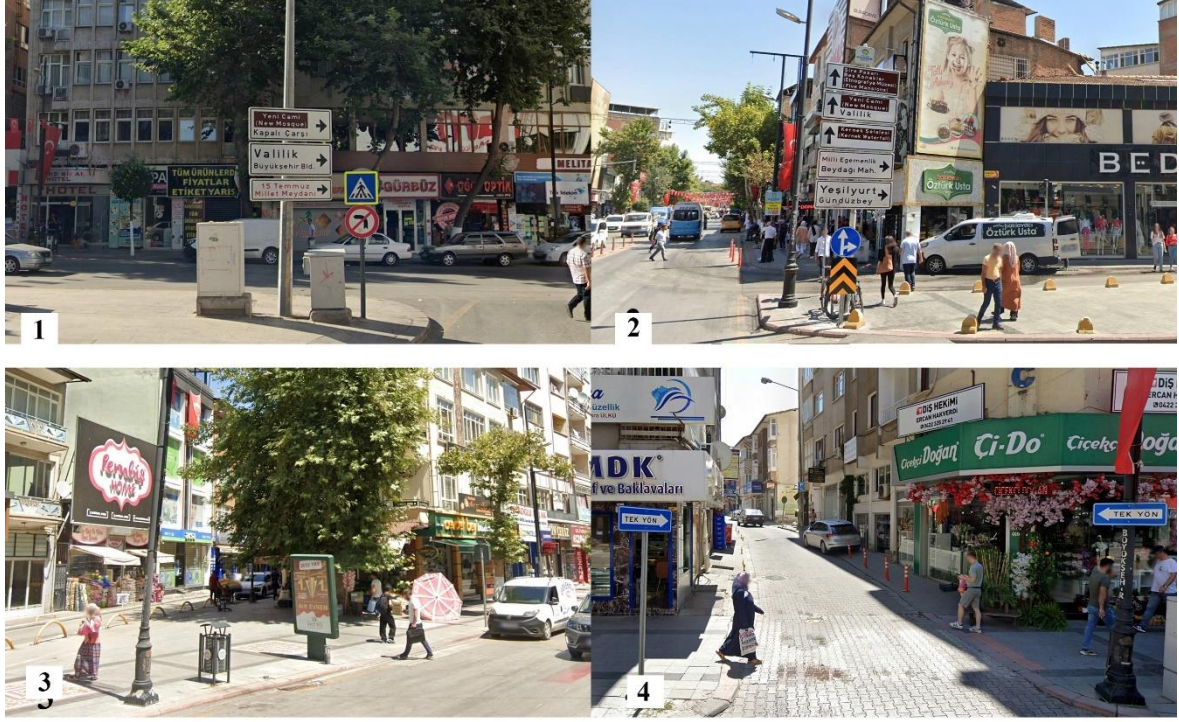
Çalışma alanında kaldırımlarda genel olarak andazit taşı kullanıldığı gözlemlenmiştir. İnönü Caddesi boyunca fiziksel ve estetik açısından bir sorun bulunmamaktadır. Lakin Akpınar Caddesi ve meydanında, postane önünde (2 nolu resim) ve Yeni Camii meydanında yamalı kaldırımlar hem fiziksel hem estetiksel olarak eksik durumdadır.

Evrensel erişilebilirlik kapsamında kaldırımları sadece sağlıklı bireyler kullanmamaktadır. İnönü Caddesinde ve alışverişin yoğun olduğu yakın çevresinde kabartmalı sarı şeritler ya hiç yok ya da 1 nolu resimdeki gibi eksik şekildedir.

Çalışma alanında bulunan kaldırımların %50'lik bir kısmında yayaların kullanım alanı ihlal edilmiş durumdadır. Bu da yaya trafiğini sıkıştırarak, yürüyüşü zorlaştırabilir. Yaya kullanım alanlarının azalması, yaya güzergahlarının kesintiye uğramasına ve yaya trafiğinin yola taşınmasına neden olabilir. İşgal edilmiş kaldırımlar, kentsel estetiği de olumsuz etkiler.



Şekil 13: Çalışma Sınırı içerisindeki kaldırımların yoğun kullanımı (Google earth, 2022)



Şekil 14: Çalışma Sınırı içerisindeki panolar, trafik uyarı ve sokak levhaları (Google earth, 2022)



Şekil 15: Çalışma Sınırı içerisindeki sınırlayıcılar, kaldırım babaları (Google earth, 2022)

Mevcut Bitkisel Peyzaj Elemanları

Bitkisel peyzaj elemanlarının kentsel alanlarda cadde kenarlarına veya ortasına bitki ve yeşil alanlar eklenerek kullanılması çevre dostu ve estetik açıdan daha hoş mekanlar oluşturmayı amaçlayan bir tasarım ve düzenleme sürecidir (Yücekaya & Kocatürk, 2017). Bu tür bitkilendirme çalışmaları, şehirlerin yaşam kalitesini artırmak, termal konforu sağlamak,

karbon tutma oranını arttırarak hava kalitesini iyileştirmek, görsel cazibeyi artırmak ve doğal yaşam alanları sağlamak için önemlidir (Yücekaya & Uslu,2020).



Şekil 16: Çalışma Sınırı içerisindeki bitkiler (Google earth, 2022)

İnönü Caddesi üzerindeki ağaç türleri; Çınar (*Platanus orientalis*), Çınar yapraklı akçağaç (*Acer platanoides*), Çam (*Pinus spp.*) gibi türlerden oluşmaktadır. İnönü Caddesi boyunca yapılan ağaçlandırma çalışmaları, toplam alanın %50'sinden fazlasını kapsamaktadır. Buna karşılık, diğer bölgelerde ağaçlandırma oranı sadece %2 seviyesindedir. Özellikle Yeni Cami'nin arkasında kalan alan ile Akpınar ve Niyazi Mısri bölgelerinde ise ağaçlandırma tamamen yok denecek kadar azdır.

SONUÇ

Bu çalışma, Malatya kent merkezinin önemli bir kentsel unsuru olan İnönü Caddesi ve çevresinin fiziksel özelliklerini incelemeyi amaçlamıştır. Çalışma, literatür taraması sonucu caddenin fiziksel özelliklerini ve kent planlaması açısından önemli mekânsal parametreleri derinlemesine incelemiştir. İncelenen fiziksel özellikler, İnönü Caddesi'nin kent içindeki önemli bir omurga olduğunu ve kentin işlevselliği üzerinde büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir.

Kat yükseklik analizine bakıldığında İnönü Caddesi, Emeksiz Caddesi ve Fuzuli Caddesi boyunca kat yükseklikleri diğer alanlara göre daha yüksektir. Bununla birlikte caddelerin yoğun kullanımı artmaktadır. Aynı zamanda kat yüksekliğinden dolayı çeşitli alanlarda ofisler bulunmaktadır. Bu da fiziksel okunabilirliği azaltmaktadır. Kat yüksekliği fazla olan caddelerde cephe iyileştirilmesi yapılarak, karmaşık görüntü ortadan kaldırılmalıdır. Tek malzemeli kimliği olan caddeler oluşturulmalıdır

Çalışma alanı bölgesindeki, ağaç ve park oranları dağılımına bakıldığında yeşil alanların yetersiz kaldığı görülmektedir. Alanın doğu ucunda Hürriyet Parkı ve devamında Millet Bahçesi bulunurken, batı ucunda ise Sümer (Abdullah Gül) Parkı bulunmaktadır. Ağaçlandırmanın yoğun olduğu yerler ise Kanalboyu ve konut yerlerinin arka bahçeleridir. İnönü Caddesi'nde de ağaçlandırma vardır, yetersiz veya az değildir. Lakin kullanıcının geçiş

esnasında gölgesinden yararlanma dışında kullanım sağlayacak herhangi bir konstrüksiyon elemanı bulunmamaktadır. Ağaç altı oturma, dinlenme birimleri gibi bir alan bulunmamaktadır. Alanda bulunan Yeni Camii önünde ağaç altı oturma birimleri bulunmaktadır lakin yetersiz kalmaktadır. Yeni Cami'nin arka tarafında kalan Akpınar, Niyazi Mısri gibi yoğun alışveriş kullanımına sahip bölgelerde ise neredeyse hiç ağaç bulunmamaktadır. Yoğun kullanılan bu alan kullanıcıya alışveriş dışında bir etkinlik çeşidi sunmamaktadır. İleriye dönük yapılacak çalışmalarda yeşil alanlar arttırılmalıdır. Gölge yapıcı ağaçlar kullanılmalı ve oturma birimleri ile desteklenmelidir. Araçların caddelerde yoğunluklarını azaltmak amacıyla otopark alanları arttırılmalı ve güncel iyileştirilmeler yapılmalıdır.

Doluluk boşluk analizine baktığımızda, doluluk oranının yüksek olduğunu görmekteyiz. Bu durum mevcut kullanımda araçların park sorununa sebep olduğundan yol kenarı park oranları artmaktadır. Bundan dolayı da sokak ve caddelerde sıkışıklığa sebep olmaktadır.

Ulaşım analizi incelendiğinde ise çalışma alanının da bir güzergâh olduğu lakin durak arası mesafelerin bazı bölgelerde yetersiz kaldığı görülmektedir. Ayrıca güzergahlar sadece ana caddelerden geçerek, alanın kuzey ve güney kısmını geri planda bırakmaktadır. Bu alanların doluluk oranının yüksek olması, ulaşımın zayıf olmasıyla birlikte yol kenarı park iyice artmaktadır. Ve yaya kullanıcıların mekâna karşı aidiyet duygularını zayıflatmakla birlikte fiziksel olarak da okunabilirliği azaltmaktadır.

Sonuç olarak, İnönü Caddesi'nin fiziksel özellikleri, kent planlaması ve tasarımında dikkate alınması gereken önemli faktörlerdir. Bu çalışmanın bulguları, kent planlamacılarına, tasarımcılara ve karar vericilere, İnönü Caddesi ve benzeri ana caddelerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için rehberlik etme konusunda değerli bir kaynak sunmaktadır. Bu çalışma, kent planlaması alanında gelecekteki araştırmalar için bir temel oluşturmayı amaçlamaktadır.

KAYNAKÇA

Hillier, B. (2001). A theory of the city as object: or, how spatial laws mediate the social construction of urban space.

Gehl, J. (2020). “Three Types of Outdoor Activities,” “Life Between Buildings,” and “Outdoor Activities and the Quality of Outdoor Space”: Selection from *Life Between Buildings: Using Public Space*, 6th edn (2011). In *The City Reader* (pp. 593-602). Routledge.

Günaydın A.S. (2018), Tarihi Kent Merkezlerinin Planlaması ve Tasarımına Yönelik Bir Model Önerisi: Gaziantep Örneği, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

Günaydın, A. S., & Altunkasa, M. F. (2019). Tarihi kent merkezlerinin koruma ve geliştirme stratejilerinin belirlenmesi: Gaziantep örneği. *Bingöl Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 9(17), 51-70.

Günaydın A.S., & Yücekaya M. (2020). Evaluation of the history of cities in the context of spatial configuration to preview their future. *Sustainable Cities and Society*, 59, 102202.

Jacobs, A. B. (1993). Great streets. University of California Transportation Center.

Malatya Kent Rehberi, (2013).

Özdemir, A. (2009). Katilimci Kentli Kimliğinin Oluşumunda Kamusal Yeşil Alanların Rolü: Ankara Kent Parkları Örneği. *Turkish Journal of Forestry*, 10(1), 144-153.

Üzmez, E. (2009). Büyük Caddelerin Gelişimi ve Çağdaş Tasarım Kriterlerince Değerlendirilmesi İstanbul, Şişli-Cumhuriyet ve Halaskargazi Caddeleri Örneği (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Yavuz, F. (2019). Kamusal dış mekânların yayalaştırılmasına yönelik kentsel tasarım önerisi: İlim caddesi ve çevresi Çekmeköy-İstanbul örneği (Master's thesis, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Yücekaya, M., & Kocatürk, F. (2017). Kilis'te Açık Yeşil Alanlar ve Park Nitelikleri. *İnönü Üniversitesi Sanat ve Tasarım Dergisi*, 7(16), 80-94.

Yücekaya, M., & Uslu, C. (2020). An Analytical Model Proposal To Design Urban Open Spaces In Balance With Climate: A case study of Gaziantep. *Land Use Policy*, 95, 104564.

Deri Sanayine Ekolojik Bir Bakış

Nuray Olcay IŞIK EMEKSİZ¹
Fazlı AKYÜZ²

Giriş

Çevre, insan yaşamının ayrılmaz bir parçasıdır ve bu yaşamı sürdürülebilir kılmak, tüm insanlığın sorumluluğudur. Ancak, insan faaliyetlerinin artışıyla beraber çevresel sorunlar ve bunların küresel etkileri, son yıllarda daha acil ve öncelikli bir hal almıştır. İklim değişikliği, biyoçeşitlilik kaybı, hava ve su kirliliği gibi çevresel sorunlar, insan sağlığı, ekonomi ve doğal ekosistemler üzerinde derin etkilere sahiptir.

Ekoloji, canlıların birbirleri ve çevreleri ile olan karmaşık etkileşimlerini inceleyen ve araştıran bir bilim dalı olarak bu sorunların anlaşılması ve çözülmesine önemli katkılarda bulunur. Ekoloji, doğanın dengesini koruma, türlerin hayatta kalmasını sağlama ve ekosistemlerin sürdürülebilirliği gibi önemli hedeflere ulaşmamıza yardımcı olur.

Ekolojik ürünler, bu bağlamda öne çıkan bir kavramdır. Endüstri, tekstil, kimya ve üretim sektörlerinde kullanılan bu ürünler, doğaya zarar vermeden üretilir, geri dönüşümlüdür, insan sağlığına zararlı kimyasallar içermez ve kimyasal güvenlikleri garanti altındadır. Ekolojik ürünler, sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmak ve doğal kaynakları korumak amacıyla geliştirilmiştir.

Bununla birlikte, ekolojik ürünler yalnızca son aşama değil, aynı zamanda ürünlerin üretim süreçleriyle de ilgilidir. Sürdürülebilir üretim yaklaşımı, insanlar ve çevre üzerindeki riskleri sürekli olarak azaltmak için ürün ve süreçlere bütünsel ve önceden tedbirli bir çevresel strateji uygulama fikrini benimser. Bu yaklaşım, üretim süreçlerinin çevre dostu teknolojilere uygun hale getirilmesini vurgular ve sürdürülebilirlik ile rekabetçi üretim arasındaki dengeyi sağlar.

Deri sanayi, sürdürülebilirlik çabalarının özellikle önemli olduğu bir sektördür. Geleneksel deri üretimi, su kullanımı, kimyasal kullanımı ve üretim sürecinde açığa çıkan atık sular, katı atıklar ile gaz emisyonları ile çevre sorunlarına katkıda bulunabilir. Bu nedenle, ekolojik deri, çevre dostu deri, yeşil deri, sıfır atık gibi yeni kavramlar bu sektörde büyük öneme sahiptir.

Deri sanayi, su kaynaklarının korunması, kimyasal kullanımının azaltılması ve atık suyun etkili bir şekilde arıtılması açısından özellikle çevreye uyum sağlamak zorundadır. Bu, endüstriyel çevre kirliliğinin kontrol altına alınmasında yeni tesislerin yer seçiminin doğru yapılmasını, teknolojinin uygun kullanılmasını ve en az kirliliğe yol açacak alanların seçilmesini gerektirir. Ayrıca, eski tesislerde ısı verimini artırıcı ve kirliliği en aza indiren tekniklerin kullanılması gibi tesis içi önlemler, çevre dostu üretim için kritik öneme sahiptir.

Tüm bu çalışmaların bir araya gelmesiyle kirlenmeyi azaltan teknolojiler (K.A.T) tanımlanır. Bu yaklaşım, yeniden kullanım, geri kazanım ve geri dönüşüm gibi kavramları içerir

¹ 1)Doç.Dr., Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, Deri Teknolojisi Programı

² 2)Dr.Öğr.Üyesi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, Deri Teknolojisi Programı

ve atık suyun arıtma seçeneği düşünülmeden önce bu önlemlerin uygulanmasını önerir. Aynı şekilde, su kullanımının azaltılması, enerji verimliliğinin artırılması gibi çevre dostu çalışmalar, çevre kirliliğinin azaltılması açısından hayati önem taşır.

Bu çalışmanın amacı, çevresel sürdürülebilirlik ve çevre koruma çabaları çerçevesinde deri sanayisinde uygulanan en iyi mevcut teknolojileri ve stratejileri incelemek ve bu teknolojilerin, sektörün sürdürülebilirliği ve çevresel uyumunu nasıl desteklediğini anlatmaktır. Sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşma ve çevreye daha az zarar veren bir geleceğe yol açma yolunda ekolojik deri üretimi açısından önemli bir adımdır. Bununla birlikte, ekolojik deri üretimi, deri işleme firmalarına çevre dostu bir imaj, tüketici taleplerine yanıt verme, yasal uyumluluk, maliyet tasarrufu, sürdürülebilirlik ve rekabet avantajı sağlar. Bu, firmaların hem çevre hem de işletme açısından uzun vadeli başarıya ulaşmalarına olanak tanır. Çevreye saygılı bir yaklaşım benimseyerek ekolojik deri üretimine geçmek, firmaların geleceğe daha hazır ve sürdürülebilir bir şekilde ilerlemelerine yardımcı olabilir.

Çevre dostu üretim yaklaşımının gücü

Ekolojik bakış açısıyla deri endüstrisi, çevresel kirlilik ve kaynak tüketimi konularında önemli zorluklarla karşı karşıyadır. Deri üretiminin içerdiği işlemler, özellikle tabaklama, ekosistemlere ve insan sağlığına zararlı etkileri olan farklı kirleticilerin oluşumuna yol açmaktadır (İslam ve diğerleri, 2023). Tabaklamada kullanılan krom bileşikleri, toksisiteleri ve su kirliliği potansiyelleri nedeniyle ciddi bir endişe kaynağı olmuştur (Hansen ve diğerleri, 2003). Ayrıca, tabakhanelerden gelen katı ve sıvı atıklar, çevresel bozulmaya katkıda bulunmaktadır (Das ve diğerleri, 2022).

Günümüzde, çevre dostu üretim yaklaşımı sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşma ve doğal kaynakların korunmasına katkı sağlama konusunda kritik bir rol oynamaktadır. Bu yaklaşım, beş ana ilkeye dayalıdır ve genellikle "5R" olarak adlandırılır: azalt, yeniden kullan, geri dönüştür, geri kazan ve kurtar.

İlk prensip, azalt, atığın kaynağında oluşumunu en aza indirmenin önemini vurgular. Bu, kaynakların tüketimini azaltmayı, ürünleri verimli bir şekilde kullanmayı ve atık üretimi en aza indiren uygulamaları benimsemeyi içerir (Asteria, 2019). Atığın oluşturulan miktarının azaltılması, depolama alanlarına ve doğal kaynaklara olan baskıyı azaltarak atık yönetimine daha sürdürülebilir bir yaklaşım getirir. Azalt ilkesi, üretim süreçlerinin tasarımından başlayarak, ürünün son kullanıcıya ulaştığı an kadar tüm aşamalarda uygulanmalıdır. Bu, enerji ve kaynak tüketiminin azaltılmasını ve atık miktarının önemli ölçüde azalmasını sağlar

İkinci prensip, yeniden kullan, ürün ve malzemelerin mümkün olduğunca yeniden kullanılmasını teşvik eder. Bu, atılması gereken eşyalar için alternatif kullanımlar bulmayı, ömürlerini uzatmayı ve yeni üretim ihtiyacını azaltmayı içerir (Tran&Nguyen, 2021). Eşyaların yeniden kullanılması sadece atığı azaltmakla kalmaz, aynı zamanda kaynakları korur ve yeni ürünlerin üretimi ve atık bertarafı ile ilişkilendirilen çevresel etkiyi azaltır. Yeniden kullan ilkesi, atık miktarını azaltmanın yanı sıra kaynakları koruma ve çevresel etkiyi azaltma konusunda da önemli bir rol oynar.

Üçüncü prensip, geri dönüştür, malzemeleri yeni ürünler oluşturmak için geri dönüştürmeye odaklanır. Geri dönüşüm, kağıt, plastik, cam ve metal gibi atık malzemelerin toplanması ve işlenmesini içerir, bu malzemeleri yeni ürünlerin üretiminde kullanılabilir hale getirir (Liu et al., 2019). Geri dönüşüm ile değerli kaynaklar korunur, enerji tüketimi azalır ve doğal kaynakların çıkarılması ve işlenmesinin çevresel etkisi en aza indirgenir.

Dördüncü prensip, geri kazan, atık malzemelerden enerji elde etmeyi ifade eder. Bu, atığın enerjiye dönüşümünü içeren işlemler aracılığıyla, örneğin yakma, anaerobik sindirim

veya gazlaştırma yoluyla gerçekleştirilir (Liu et al., 2019). Atıktan enerji kazanımı, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmaya yardımcı olur ve yenilenebilir enerji kaynaklarının üretilmesine katkı sağlar.

Beşinci prensip, kurtar, atılması gereken malzemeleri kurtarmak ve yeniden amaçlı hale getirmenin önemini vurgular. Bu, atık malzemeleri değerli kaynaklara veya ürünlere dönüştürmek için yenilikçi yollar bulmayı içerir (Liu et al., 2019). Malzemelerin kurtarılması ile atık bertarafının çevresel etkisi en aza indirgenir ve kaynak tükenme potansiyeli azalır.

Genel olarak, çevre koruma için 5R yaklaşımı, atık yönetimi ve sürdürülebilir tüketim için kapsamlı bir çerçeve sunar. Bu prensipleri uygulayarak, bireyler, işletmeler ve topluluklar atık miktarını azaltabilir, kaynakları koruyabilir ve çevresel sürdürülebilirliği teşvik edebilirler. 5R'ler, sorumlu atık yönetimi uygulamaları için bir rehber olarak hizmet eder ve kaynakların verimli kullanıldığı ve atığın minimize edildiği döngüsel bir ekonomiye doğru bir kayma teşvik eder.

Çevre dostu üretim, sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşma ve doğal kaynakların gelecekteki kuşaklar için korunmasına katkı sağlama amacını taşır. Bu yaklaşım, sadece işletmeler için değil, aynı zamanda tüketiciler için de önemlidir. Tüketiciler, çevre dostu ürünleri tercih ederek ve bu ilkeleri destekleyerek bu önemli çabaya katkıda bulunabilirler.

Ekonomik açıdan, çevre dostu üretim sürdürülebilirliği teşvik ederken maliyet tasarrufları sağlar. Enerji verimliliği ve atık azaltma uygulamaları, işletmelerin enerji maliyetlerini azaltır ve hammadde maliyetlerini düşürür.

Çevre dostu üretim yaklaşımı, sürdürülebilirlik, kaynak koruma ve ekonomik avantajları bir araya getirerek geleceğe yönelik daha sürdürülebilir bir yol haritası sunar. Bu ilkelere uygun olarak hareket eden işletmeler ve bireyler, atık miktarını azaltabilir, kaynakları koruyabilir ve çevresel sürdürülebilirliği teşvik edebilirler. Bu, gelecek nesillere daha yaşanabilir bir dünya bırakmak için attığımız adımların önemli bir parçasıdır.

Bu ilkeler, atık yönetimi ve kaynakların etkili kullanımı açısından temel bir çerçeve sunar. Böylece kirlilik kaynağında yok edilemesebile miktar olarak azaltılmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca sürdürülebilirliğin üç temel basamağından biri olan çevre konusu, insanlık açısından ciddi bir endişe haline geldiğinden, işte tam da bu noktada, çevre dostu üretim yaklaşımının önemi kendini belirgin bir şekilde ortaya koymaktadır. Çevre dostu üretim ile sürdürülebilirlik arasındaki ilişki sıkı bir şekilde birbirine bağlı olduğu göz ardı edilmemelidir. Çevre dostu üretim uygulamaları, sürdürülebilir üretimin temel bir bileşenidir. Sürdürülebilir üretim, çevreye negatif etkiyi minimize etmeyi ve uzun vadeli ekolojik dengeyi teşvik etmeyi amaçlar (Rusinko, 2007). Bu, kaynak tüketimini azaltan uygulamaları benimsemeyi, atık oluşumunu minimize etmeyi ve çevresel kirliliği hafifletmeyi içerir (Huang et al., 2022). Çevre dostu üretim uygulamaları, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, verimli kaynak kullanımı ve atık azaltma gibi, üretim süreçlerinin genel sürdürülebilirliğine katkı sağlar (Rusinko, 2007).

Sürdürülebilir ürünlere olan talep artışı, deri sanayini çevre dostu deri üretmek için zorlayıcı bir neden olmaktadır (Lu ve ark., 2021). Böylesi bir yaklaşım, çevreye zarar verme riskini en aza indiren süreçler ve malzemeler kullanarak deri ürünlerinin üretilmesini ifade eder. Burada sadece ürünün son hali değil, ürünün yaşam döngüsü boyunca çevresel etkilerini minimize etme söz konusudur.

Bilinçli bir deri üretim sürecinin ve buna uygun doğru kimyasalların seçimi ile istenen hedefe ulaşabilmek için hem üretim sürecinde rol oynayan her bir bireyin hem de son kullanıcının yeterli bilgiye sahip olması gerekmektedir. Eğitimle oluşturulan farkındalık, çevre dostu deri üretiminin teşvik edilmesinde de kritik bir rol oynar.

Ashley (2021), alternatif deri seçeneklerini ve bunların eğitim açısından getirdiği sonuçları araştırır. Sürdürülebilir alternatifler hakkında birbirini karşılıklı besleyen bilgi ve farkındalık sayesinde hem tüketiciler hem de deri sanayi profesyonelleri çevre dostu uygulamaları destekleyen bilinçli tercihler yapabilirler. Bu anlayışın gelişimi son kullanıcının seçimlerini anlık kararlarla değil, bilinçli bir şekilde yoğun kaynak kullanan ve kirlletici ürünlere olan talebini dizginlemesine, daha az çevresel etkiye sahip alternatiflere yönelmesine başka bir deyişe yeniden düşünme (re-think) ya da kullanmayı reddetme (refuse) ilkesiyle yapmalarına imkan tanıyacak ve çevresel etkinin azalmasına neden olacaktır (Porter ve Linde,1995). Örneğin alışverişler sırasında tek kullanımlık poşet kullanmak yerine daha uzun ömürlü tekstilden üretilmiş poşetler kullanmak gibi. Carrigan ve ark.(2004) yaptıkları çalışma sonucunda, daha muhafazakâr tutum sergileyen yaşlı tüketiciler arasında etik tüketim potansiyelinin artırılması ile tüketicilerin satın alma kararlarının çevresel ve sosyal sonuçları konusunda eğitilmelerinin belirli bir farkındalık yaratarak çevre dostu ve sürdürülebilir deri ürünlerin seçimi konusunda teşvik edici olacağını ileri sürmüşlerdir.

Bir diğer önemli yaklaşım, sürdürülebilir üretim uygulamalarının ve döngüsel ekonominin temel faydaları olarak atık üretiminin ve enerji ve malzeme kullanımının azaltılması yönündedir (Moktadir ve ark., 2018). Yenileme, yeniden kullanma, paylaşma gibi uygulamaların yanı sıra potansiyel kirlletici sanayi dalları arasında gösterilen deri sanayinin sürdürülebilir kalkınma kavramının çevre ayağına bağlılığını da göstermesi açısından bir kanıt olacaktır. Deri üretimi sırasında açığa çıkan atıkların bu şekilde değerlendirilmelerine yönelik literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Özellikle yeniden kullanım hem ürün hem de malzemelerin kullanım ömürlerinin artırılmasına ve yeni üretimlerde gereksinim duyulacak kalemlerin azaltılmasına ve talepte bir azalışa neden olarak kirliliği önleyici bir önlem olarak zincirleme bir reaksiyon başlatacaktır (Pavlidis, 2023).

Ekolojik ürünlere karşı farkındalık oluşturabilecek bir başka adım ise döngüsel ekonomi uygulamalarının benimsenmesi deri sanayi açısında da sürdürülebilirlik kavramına katkıda bulunacaktır. Örneğin geri dönüştürülmüş hammaddelerin kullanılması, kaynak tüketimini ve atık oluşumunu azaltmak gibi döngüsel ekonomik uygulamaların faydalarını sergileyerek bu sektörün temsilcilerinin çevresel taahhütlerini yerine getirmeye hevesli olduklarını göstermenin bir yolu olabilir (Daddi ve ark., 2019).

Dinamik olarak optimize edilmiş temiz üretim stratejilerinin geliştirilmesi, deri sanayini daha ekolojik bir paradigmaya doğru yönlendirebilir. Böylece, temiz üretim stratejilerini uygulamak çevresel ayak izini azaltabilir ve sürdürülebilir uygulamaların ekonomik ve çevresel faydalarını sergileyebilir (Li ve ark., 2019)

İşte bu yaklaşımın neden bu kadar kritik olduğunu gösteren bazı nedenler:

Doğal Kaynakları Koruma: Doğal kaynaklar, dünya üzerindeki en büyük hazineyi temsil eder. Ormanlar, su kaynakları ve mineraller gibi kaynakların sürdürülebilir şekilde kullanılması, gelecek nesiller için hayati bir öneme sahiptir. Çevre dostu üretim, bu kaynakların korunmasını teşvik eder.

Enerji ve Su Tasarrufu: Enerji ve su, endüstrinin temel bileşenlerindendir. Çevre dostu üretim, enerjinin daha verimli kullanılmasını ve suyun daha az israf edilmesini önerir. Bu hem işletme maliyetlerini düşürür hem de doğal kaynakların korunmasına katkıda bulunur.

Atık Azaltma: Atıkların kontrolsüz bir şekilde birikmesi, çevre için büyük bir tehdittir. Çevre dostu üretim, atık azaltma stratejilerini benimser. Bu, atık depolama alanlarının büyümesini engeller ve çevresel etkileri minimize eder.

İnsan Sağlığı Koruma: Zararlı kimyasalların kullanımının azaltılması, hem çalışanların hem de tüketicilerin sağlığını korur. Ayrıca, hava ve su kirliliğinin azaltılması, toplumların yaşam kalitesini artırır.

Rekabet Avantajı: Tüketici talepleri, çevre dostu ürünlere olan ilgiyi artırmıştır. Bu, firmalar için bir rekabet avantajı yaratabilir. Müşteriler artık daha fazla çevre dostu ürün aramaktadır ve bu talebi karşılamak, bir işletmenin büyümesini destekleyebilir.

Sürdürülebilir kalkınmanın gerçekleşmesi için;

1. Ekonomik verimlilik
2. Çevrenin ve doğal kaynakların korunması
3. Eşitlik ilkesinin sağlanması gerekir. Eşitlik ilkesi sürdürülebilir kalkınmanın yaşayan tüm insanlara eşit ve adil ölçüde yarar sağlaması düşüncesidir. Gelecek kuşakların da bu haklardan yararlanabilmesini amaçlar.

Eko deri nedir?

Eko-deri, geleneksel deri üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha düşük çevresel etkiye sahip olunmasını hedefleyen, çevre dostu ve sürdürülebilir bir deri türü olarak tanımlanabilir. Toksik kimyasalların kullanımının minimuma indirilmesi, atık ve kirliliğin azaltılması, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi gibi özellikler, eko-derinin temel özelliklerini oluşturur. Ayrıca, kullanım ömrünün sonunda geri dönüşüm ve yeniden kullanımın teşvik edilmesi, döngüsel ekonomi ilkelerine uygun bir yaklaşımı yansıtır. Eko-deri, deri endüstrisinin çevresel etkisini minimize etme amacıyla geliştirilmiş, bu nedenle sürdürülebilir bir deri alternatifi olarak kabul edilebilir.

Eko deri, tedarik zinciri üzerinde artan talep nedeniyle derilerin eko-kimlik bilgilerini doğrulamak için geliştirilmiş çevresel performanslarla derileri tanımlayan ve yaygın olarak kullanılan bir deyim haline gelmiştir.

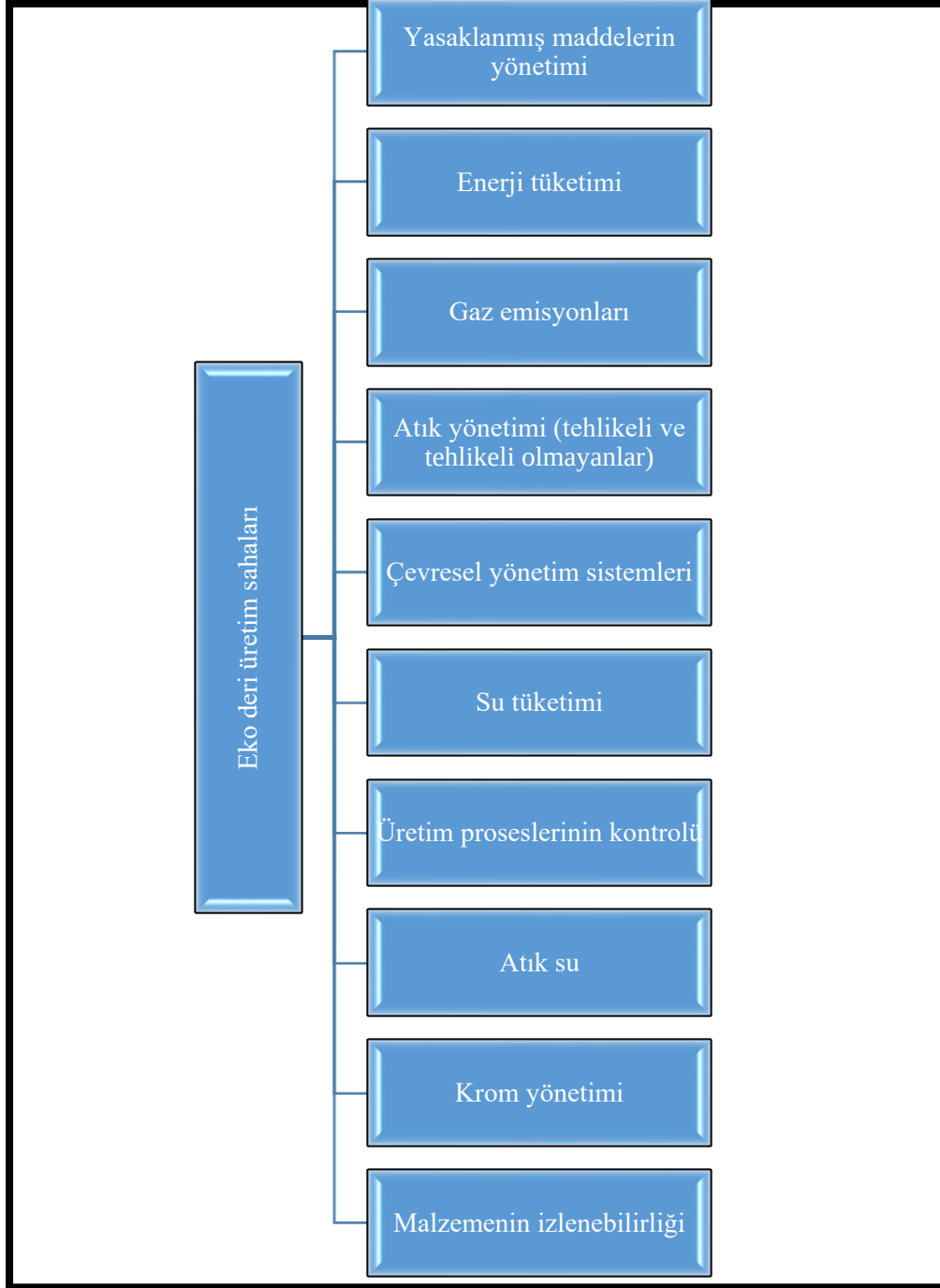
Bu konuda derinin nasıl üretildiği ve üretilirken kullanılan girdilerin neler olduğu iki anahtar parametredir. Sonuç olarak tam bir tanımlı olmamakla birlikte eko deriyi şu şekilde tanımlayabiliriz:

- Deri üretim proseslerinin kontrolü
- Proseslerde temiz teknoloji için uygun kimyasal seçimi
- Deri ve yasaklanmış maddelerin etkili yönetimi
- Yaşam döngüsüne etkisinin ölçümü

Eko deri üretimi amacıyla çeşitli olasılıklar mevcuttur. Bunlar Şekil 1’de gösterilmektedir.

Geleneksel deri üretimi esasen son kullanıcıya sunulacak ürünün hangi amaca yönelik olarak kullanılacağına bağlı olarak gerçekleştirilir. Ham derinin mamul deriye dönüşüm sürecinde çok sayıda ve farklı özelliklere sahip geniş bir kimyasal madde yelpazesinin işlenti teknelerinin ve/veya dolaplarının reaksiyon kapları olarak kullanıldığı sulu bir ortamda yapılan ve tabaklama öncesi işlemler, tabaklama ve tabaklama sonrası işlemler olarak gruplandırılabilen çok sayıda alt işlem basamağından oluşur. Bu kimyasal işlemler mekanik işlemler ile desteklenen bir süreçtir. Yaş işlemler deri yüzeyine uygulanan kaplama işlemlerinden oluşan finisaj (kuru bitim) işlemleri ile tamamlanır. Bu uzun süreçte açığa çıkan atıklar üç grupta sınıflandırılmaktadır:

1. Sıvı atıklar
2. Katı atıklar
3. Gaz emisyonları



Şekil 1: Eko deri üretim potansiyelleri

Sıvı atıklar

Deri imalatında en büyük girdi su olup tüketimi ise deri işlemede tüm birim işlemlerde su olması nedeniyle gereklidir. Ayrıca temizlik, enerji üretimi, atık su arıtma ve hijyen amaçlı da su gerekmektedir. Su tüketimi, literatürde deri işleme endüstrisinin büyük bir bölümünü

oluşturur ve ham deriden işlenmiş deriye kadar olan her kilogram için 30 ila 50 litre su kullanıldığı tahmin edilmekte olup su tüketimi, yıkama ve tabaklama adımlarında yoğunlaşmaktadır (Gutterres ve ark.,2010). Bu yüksek su talebi, derilerin temizlenmesi, ıslatılması ve tabaklama için hazırlanması amacıyla kirlerin giderilmesi gerekliliğinden kaynaklanmaktadır.

Su tüketimi ve atık su yönetimi, deri tabaklama endüstrisinde önemli bir sorundur. Deri ürünlerinin üretimi sırasında gereken su miktarı oldukça yüksektir ve bu durum su kıtlığı ve çevresel kirlilik endişelerine yol açar.

Su tüketimi azaltma yaklaşımının yanı sıra, deri tabaklama süreci sırasında oluşan atık suların yönetimi de kritik bir öneme sahiptir. Deri ürünlerinin üretimi, organik madde, krom ve tabaklama sürecinde kullanılan diğer kimyasalları içeren çeşitli kirletici maddeleri içeren büyük miktarlarda atık su üretir. Bu atık suların arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış bir şekilde dışarıya atılması, su kaynaklarına ve ekosistemlere zarar verebilir.

Su tüketimini ve kullanan kimyasal madde artıklarıyla kirlenen su miktarını azaltmak için farklı yöntemler araştırılmıştır. Örneğin anaerobik koşullarda deri atıklarının biyolojik çözünürlüğünü optimize etmek amacıyla organik madde çözünürlüğünü artırmak (Fernández-Rodríguez ve ark., 2022); deri tabaklama atık suyunun toksisitesini azaltmak için koagülasyon-flokkülasyon süreçlerinin incelenmesi (Lofrano ve ark.,2006); siklik karbonat kullanımı ile sıfır dışarıya atılma (Sathish ve ark., 2016) ve benzeri çalışmalar söz konusudur.

Sonuç olarak, deri tabaklama endüstrisinde su tüketimi ve atık su yönetimi, sürdürülebilirlik ve çevre koruma açısından kritik konuları oluşturmaktadır. Ancak, su tüketiminin azaltılması, arıtılmış atık suların kullanılması, atık su arıtma süreçlerinin optimize edilmesi ve sıfır dışarıya atılma yöntemlerinin benimsenmesi gibi çeşitli yaklaşımlar bu zorlukların üstesinden gelmek için incelenmiştir. Bu stratejilerin uygulanması, deri endüstrisinin sürdürülebilir gelişimine katkıda bulunabilir, çevresel etkisini azaltabilir ve su kaynaklarının sorumlu kullanımını sağlayabilir. (Gutterres ve ark., 2010; Fernández-Rodríguez ve ark., 2022; Sathish ve ark., 2016; Abdulla-Al-Mamun ve ark., 2023; Jiang ve ark., 2016).

Krom yönetimi açısından atık suda kromoksit miktarının azaltılmasında kullanılan klasik yöntemler;

Sıcaklığın yükseltilmesi

Bitim pH'sının yükseltilmesi

İşlentiye kullanılan su miktarının azaltılması

Sürenin arttırılması

Kromoksit miktarının azaltılması

Diğer yöntemler ise;

Diğer mineral ve organik tabaklama maddelerinin birlikte kullanılması

Arıtılmış işlenti atık sularının doğrudan kullanımı (Recycling)

Bakiye krom şerbetlerinin pikilde tekrar kullanılması

Kromlu bakiye flottelerin tabaklama banyolarında tekrar kullanılmasıdır.

Katı atıklar

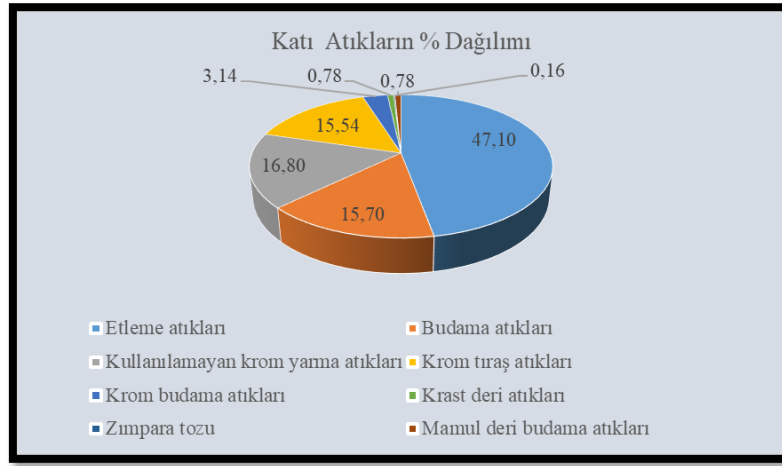
FAO'nun (Gıda ve Tarım Örgütü) istatistiksel verileri şunu ortaya koymaktadır: 7,3 milyon ton ham derinin işlenmesi sonucu atık 5,84 milyon ton katı atık ortaya çıkmaktadır.

Katı atıklar, derinin kendine özgü doğasından, deri işleme adımlarından, atık su arıtımından ve kullanılan kimyasalların doğasından ortaya çıkmaktadır.

1 ton ham derinin işlenmesi sırasında katı atıkların çeşitleri ve miktarları Tablo 1’ de verilmiştir.

Tablo 1: Deri üretiminden kaynaklanan katı atıklar

Katı Atık	Atık Miktarı (kg/ton ham deri)
Etleme atıkları	300
Budama atıkları	100
Kullanılmayan krom yarma atıkları	107
Krom tıraş atıkları	99
Krom budama atıkları	20
Krast deri atıkları	5
Zımpara tozu	1
Mamul deri budama atıkları	5
Toplam	637



Şekil 2. Katı atıkların yüzdesel dağılımı

Gaz emisyonu

Hava kirliliği yani dış ortam hava kirliliği şunlardan kaynaklanır:

- Araba egzozları, fabrika bacaları, ısıtma ve yangınlardan açığa çıkan kirleticiler.
- CO, CO₂, kurşun, nitrojen oksitler, sülfür dioksit, aromatik hidrokarbonlar, partiküller.
- NO_x ve SO₂ havada asidifikasyona uğrayarak yağmurla toprak ve suya ulaşabilir (Asit yağmurlar)
- NO_x fotokimyasal reaksiyonla ozona dönüşür. Havadaki hidrokarbonlarla birlikte karsinojenik bir sis (fotokimyasal smog) oluşturur.

Bunların dışında endüstrilerin kendi içinde kullanmış olduğu bir grup kimyasal ve ham maddeler de hava kirliliğine neden olabilmektedir. Deri işlemede ortaya çıkan hava emisyonları ise şu şekildedir:

Koku, deri işleme sırasında yanlış işlenmiş veya depolanmış ham derilerin/ mamul derilerin dekompozisyonu, birikmiş atıklar, yaş işlemprosesleri ve atık su arıtma tesislerinin yetersiz kontrolü ve bakımı gibi çeşitli nedenlerden ortaya çıkmaktadır. Kokunun mutlaka zararlı ya da zehirli olması gerekmez, ancak etkilenenler için rahatsızlık teşkil eder ve bu

şikayetler giderek artabilir. Ham derinin doğal, belirgin kokusunun yanı sıra, bakterileri parçalayanorganik madde keskin amonyak kokusuna neden olabilir.

Uçucu organik bileşenler (VOC):

Derinin finisajı sırasında ve bazen de yağ giderme sırasında ağırlıklı olarak organik solventler kullanılır. Bu iki işlemde de kaynama noktasının düşük olması nedeniyle kullanılan solventler oda sıcaklığında buharlaşma eğilimi gösterir ve ortamda belirgin bir kokuya neden olur. Bunların dışında yağlama maddeleri, tabaklama maddeleri ve yardımcı maddelerde (tensitler gibi) VOC' lere rastlanır. Finisajda, çözücü maddelerin ve glikol – glikoleterlerininemüsyonları en önemli uçucu madde kaynaklarıdır. Yağlama maddelerinde ise uzun zincirli alkanlar, yağ alkoller, yağ asitleri ve esterleri, aldehitler ve furanlardır. Özellikle hegzanal, etilfuran ve fenilfuranın sıkça ortaya çıkması, doğal yağların asitlerindeki çift bağlı durumuna bağlıdır.

Amonyak

Amonyak, uygun şekilde işlememiş derilerden ve özellikle kireçlemeden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, büyük oranda hem gaz emisyonu halinde hem de sıvı formda amonyak, amonyum bazlı tuzların kullanılmasından dolayı kireç giderme işleminde ortaya çıkmaktadır.

Hidrojen Sülfür

Hidrojen Sülfür gazı, kireçleme banyosunda sodyum sülfür kullanıldığında ve asidik ortamla temas ettiğinde açığa çıkmaktadır.

Tozlar ve Diğer Partiküller

Havadaki partiküller, tavlama, zımpara ve istifleme gibi mekanik işlemlerden dolayı ortaya çıkabilir. Ortamdaki toz, toz halindeki proses kimyasallarının yanlış kullanımı nedeniyle yayılabilmekte ve artabilmektedir (CSIR, 2021).

Tablo 2. Deri üreticilerinin karşılaştığı yasaklanmış maddeler

Yasaklı madde/grup	Deri ile ilişkisi	Kısa değerlendirme
Alerjenik ve hassasiyete neden olan boyarmaddeler	Az	Çoğunlukla tekstil boyalarıdır Genellikle deri boyamada kullanılmazlar
Azo boyaların aromatik aminleri	Az – Orta	22 yasaklı aromatik amin formundan olan azo boyarmaddeler kullanılmaz. Günümüzde kullanılan azo boyarmaddeleri yasaklı aminlerden üretilmemektedir.
Biositler	Orta – Çok	Fungusitler deriler depolama ve taşıma sırasında biyolojik zararlardan korurlar. Otomotiv ve mobilyalık deriler için bazı etiket emşsyon limit değerleri kullanılmaktadır.
Krom (VI)	Çok	Deri prosesleri uygun üretim reçeteleri ile gerçekleştirilir ve kromla tabaklanmış deriler ideal depolama koşulları altında tutulduğu sürece Cr(III) ün Cr(VI) ya oksidasyonu söz konusu olmaz.
Dimetilfumarat	Az	Deri üretiminde kullanılan bir kimyasal değildir. Ancak deri ürünlerin taşındığı konteynerlarda ve ayakkabı ve mobilyalık derilerin konulduğu kutularda dezenfektan olarak kullanılabilir.
Formaldehit	Çok	Birçok ülkede kalıntı formaldehit bulunması yasak değildir. Bununla birlikte, deri ürünler için belirlenmiş limit değerler kozmetik

		sanayi ürünlerindeki değerlerden daha düşüktür. Eko-etiket ve bazı markalar tarafından ise yasaklı madde kabul edilmektedir.
Ağır metaller	Orta – Çok	Yasaklar daha bağlayıcıdır. (Özellikle çocukoyuncaklarında) Daha sonra tüm materyallerde eco-label ve markalar tarafından benimsenmiştir. As, Cd, Hg ve Pb deri üretiminde kullanılmamaktadır. Tabaklama veya boya ve pigmentlerde kullanılabilir olan Cr, Cu ve Co listededir.
N-metil pirolidon	Orta – Çok	Önce Kaliforniya /ABD sonra da AB ülkelerinde yasaklanmıştır. Deri finisajında kullanıldığından özellikle otomobil döşemelik derilerden kaynaklanan iç ortam havasında bulunabiliyordu.
Nonilfenoletoksilat (NPEO)	Orta	NPEO çoğunlukla nonyonik yağ giderme maddelerinde, deri ve tekstil sanayinde yıkama maddesi olarak kullanılmaktadır. Şimdi çoğu ülkede yağ alkol ürünlerinde kullanılmaktadır. AB ülkelerinde satışı yasaktır.
Organo kalay bileşikler	Az	Sıvı tekstil reçetelerinde fungusit olarak veya PVC veya PU üretiminde katalizör olarak kullanılırdı.
Perflorooktansülfonat (PFOS)	Az	PFOA/PFOS kimyası yasaklıdır ve artık kullanılmamaktadır. Bugün florokimyasal ürünleri çevre açısından daha iyidir.
Uçucu organik maddeler (VOC) – solventler		Yüksek uçucu bileşikler kullanılmıyor. Finisaj reçetelerinde kullanılan az uçucu solventler döşemelik ve otomotiv şartnamelerinde istenen total emisyon düzeyine uymalıdır.

Tablo 3. Ağır metallerin limit değerleri

Metal	Eko-Teks 100 (ppm)	SG (ppm)
Ağır Metal		
Cd	0.10	0.10
Co	4.00	4.00
Cr	2.00	-
Cu	50.00	60.00
Pb	1.00	0.80
Ni	4.00	1.00

ISO ve EN Standartları

Deride Cr(VI) miktarının belirlenmesinde kullanılan standart EN ISO 17075'tir. Bazı ülkeler deride Cr(VI) miktarının sınır değerini 3 mg/kg olarak isterken bazı ülkeler ve firmalar bu değeri 2 mg/kg olarak öngörmektedir. Ancak bu metotla 2 mg/kg'ı tespit etmek mümkün değildir. Bu da sorun yaratan bir durumdur.

Aromatik aminlerin tespiti için istenen standart yöntem; EN ISO 17234-1'dir.

Deride ağır metallerin miktarını belirlemek için; EPA 3050b metodu uygulanmaktadır.

Deride ekstrakte edilebilir toplam krom miktarını belirlemek için kullanılan standart yöntem ise; ISO/DIS 5389-2' dir.

Karbon (gazı) salınımı azaltılmış deri (Low carbon leather)

Karbon artık hem dünya hem de Türkiye için ekstra önem kazanmıştır. Avrupa Birliği Uyum Yasaları gereği ve 2022’ de Türkiye tarafından imzalanan Paris Antlaşması nedeniyle karbon salınımı azaltmak gerekmektedir. Bu anlaşma katı atık sahalarına karbon vergisi getirmektedir.

Her sektörde olduğu gibi deri ve deri mamulleri sektörü de bunun çalışmalarını yapmıştır ve bugün de yeni çalışmalar yapmaya devam etmektedir. Karbon salınımı azaltılmış deri çalışmaları sonucunda karbon miktarı %20 azaltılmış deri üretilmiştir (SLG, 2010).

Üç tabaklama yönteminin çevresel açıdan karşılaştırılması

Deri üretiminde yaygın olarak kullanılan üç tabaklama yöntemi -krom tabaklama, bitkisel tabaklama ve aldehit tabaklama- çevresel açıdan karşılaştırırken aşağıdaki kriterler göz önünde bulundurulmuştur:

- Kullanılan toplam su miktarı
- Geri dönüşümsüz enerji
- Toplam atık miktarı
- Geri dönüşümsüz kaynakların tüketimi
- Suyun ötrofikasyonu
- Foto kimyasal okside edicilerin oluşumu
- Havanın asidifikasyonu
- Sera etkisi

Yapılan çalışmalar; krom tabaklama, bitkisel tabaklama ve aldehit tabaklama yöntemlerinin hiç birinin diğerine göre tam anlamıyla çevresel avantajının olmadığını göstermiştir.

Bu çerçevede firmaların üretim prensipleri

- Çevre dostu maddelerin kullanımı
- Yüksek verimli enerji prosesleri
- Atıkların azaltılması
- REACH’ e uygun yönetim (BLC, 2010) şeklinde olmalıdır.

Registration, Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals REACH’ in dilimizdeki açılımı Kayıt, Değerlendirme, İzin ve Kimyasalların Sınırlandırılması şeklindedir. Deri sektöründe de kullanılan kimyasallar REACH’ e uygun olmalıdır.

Yeni üretim prensiplerine uygun ortaya çıkan uygulamalardan birinin adı Biotan’dır. Biotan; bio-related innovative options for tannery applications’ ın kısaltmasıdır, yani “tabakhane uygulamaları için biyolojik yenilikçi seçenekler” dir (Lampard, 2010).

Koku kontrolü için:

BWG: Biological Waste Gas Treatment: Biyolojik atık gaz uygulaması yapılmaktadır. Bu uygulama için kullanılabilecek materyaller:

- Bio temizleyici
- Bio filtre

Bio damlatıcıdır.

Gaz suya verilmektedir. – Suda yaşayamayan mikroorganizmalar ölmektedir. – Bu şekilde koku giderilmiş olmaktadır.

Benzer dizayn, toksik maddeler ve VOC' ler için de kullanılabilir.

Enerji

Ham deriden mamul deri üretme işlemleri açısından bakıldığında son ürüne kadar standart 47 kw/m² olan gerekli enerji 15 kw/m²' ye inmiştir (Cabeza, 2010).

Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımı

Rüzgar enerjisi

Güneş enerjisi

Katı Atıkların Değerlendirilmesi

Bu atıklar;

Tutkal ve jelatin

Protein hidrolizatları

Ham yağ (don yağı)

Gübre ve yem

Biyogaz veya biyodizel

Komopozit malzeme

İnşaat malzemelerinin katkı maddesi üretimi için kullanılabilmekte ve bunun yanı sıra yakılarak enerjiye dönüştürülmesi için de uygun görülmektedir.

SONUÇ

Deri sanayi açısından ele alındığında, giderek insan faaliyetleri sonucu kirlenen bir dünyada, küresel anlamda hala emek-yoğun bir sanayi olan deri sanayinde her geçen gün ekolojik çalışmaların arttığı ve yeni yasaklamaların ortaya çıktığı gözlemlenmektedir. Bir yandan müşteri bilincinin artmasıyla birlikte istenen kirlilik limit değerleri daha düşük seviyelere çekilmeye çalışılırken, aynı zamanda ürünlerden beklenen özelliklerde de hem artış hem de iyileşme beklenmektedir. Ayrıca, özellikle mobilyalık ve otomobil döşemelik deriler gibi ileri teknoloji ürünü deri üreten ya da kullanan her firma veya marka kendi limit değerlerini belirlemekte ve uygulamaktadır. Bu bağlamda, deri endüstrisinin çevresel ve sürdürülebilirlik gereksinimlerine uyum sağlamak için zorunlu olarak sürekli bir değişim ve dönüşüm sürecinin içinde olduğu söylenebilir. Bu çalışmalar, gelecekte deri endüstrisinin çevreyle daha dost ve sürdürülebilir bir hale gelmesine katkı sağlayacaktır.

Kaynaklar

1. Abdulla-Al-Mamun, M., Sarker, B., Islam, D., & Rahman, A. (2023). Novel vegetable tanning techniques by *notholithocarpus densiflorus* extract and fatliquoring within digenous bovine fat. *Textile & Leather Review*, 6, 78-97. <https://doi.org/10.31881/tlr.2023.006>
2. Ashley, V. (2021). Knowledge of leather alternatives: an exploratory study: implications for education. *Journal of Textile Science & Fashion Technology*, 7(4). <https://doi.org/10.33552/jtsft.2021.07.000668>
3. Asteria, D. (2019). Women's environmental literacy in managing waste for environmental sustainability of the city. *Development*, 62(1-4), 178-185. <https://doi.org/10.1057/s41301-019-00227->
4. BLC, 2010, REACH Update, Leather International, September, 14-15.
5. Cabeza, L.F., Medrano, M., Roca, J., and Nogues, M. (2010). Renewable energy to power tanneries. *Leather International*. November- December. 26-30.
6. Carrigan, M., Szmigin, I., & Wright, J. (2004). Shopping for a better world? An interpretive study of the potential for ethical consumption within the older market. *Journal of Consumer Marketing*, 21(6), 401-417. <https://doi.org/10.1108/07363760410558672>
7. CSIR (Central Leather Research Center). (2021). Best practices for sustainable leather manufacturing. 45 p. India.
8. Daddi, T., Ceglia, D., Bianchi, G., & Barcellos, M. (2019). Paradoxical tensions and corporate sustainability: a focus on circular economy business cases. *Corporate Social Responsibility and Environmental Management*, 26(4), 770-780. <https://doi.org/10.1002/csr.1719>
9. Das, R., Mizan, A., Zohra, F., Başaran, B., & Ahmed, S. (2022). Application of indigenous plant-based vegetable tanning agent extracted from *xylocarpus granatum* in semi-chrome and chrome retanned leather production. *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 32(3), 258-264. <https://doi.org/10.32710/tekstilvekonfeksiyon.106681>.
10. Fernández-Rodríguez, J., Lorea, B., & González-Gaitano, G. (2022). Biological solubilisation of leather industry waste in anaerobic conditions: effect of chromium (III) presence, pre-treatments and temperature strategies. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(21), 13647. <https://doi.org/10.3390/ijms232113647>
11. Gutterres, M., Aquim, P., Passos, J., & Trierweiler, J. (2010). Water reuse in tannery beamhouse process. *Journal of Cleaner Production*, 18(15), 1545-1552. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.06.017>
12. Hansen, M., Johansen, J., & Menné, T. (2003). Chromium allergy: significance of both Cr(III) and Cr(VI) contact dermatitis, 49(4), 206-212. <https://doi.org/10.1111/j.0105-1873.2003.0230.x>
13. Huang, S., Yu, C., & Lee, Y. (2022). How to promote the agricultural company through environmental social responsibility to achieve sustainable production? *Frontiers in Environmental Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.770783>
14. Islam, M., Islam, M., Akter, J., & Sultana, T. (2023). The studies of environmental load and consequences of leather industrial effluents in Bangladesh. *Journal of Environmental Impact and Management Policy*, (31), 1-14. <https://doi.org/10.55529/jeimp.31.1.14>

15. Jiang, H., Liu, J., & Han, W. (2016). The status and developments of leather solid waste treatment: a mini-review. *Waste Management & Research the Journal for a Sustainable Circular Economy*, 34(5), 399-408. <https://doi.org/10.1177/0734242x16633772>
16. Lampard, G. (2010). Biotan outlines green innovation. *Leather International*. April. 26-27.
17. Li, X., Xu, F., Xiang, N., Wang, Y., & Zhang, Y. (2019). Dynamic optimized cleaner production strategies to improve water environment and economic development in leather industrial parks: a casestudy in xinji, china. *Sustainability*, 11(23), 6828. <https://doi.org/10.3390/su11236828>
18. Liu, H., Sydora, C., Altaf, M., Han, S., & Al Hussein, M. (2019). Towards sustainable construction: bim-enabled design and planning of roofsheathing installation for prefabricated buildings. *Journal of Cleaner Production*, 235, 1189-1201. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.055>
19. Lofrano, G.,Belgiorno, V., Gallo, M., Raimo, A., Meriç, S., (2013). Toxicity reduction in leather tanning wastewater by improved coagulation flocculation process. *Global Nest Journal*, 8(2), 151-158. <https://doi.org/10.30955/gnj.000386>
20. Lu, S., Feng, Y., Zhang, P., Hong, W., Chen, Y., Fan, H., & Chen, X. (2021). Preparation of flame-retardant dypolyurethane and its applications in the leather industry. *Polymers*, 13(11), 1730. <https://doi.org/10.3390/polym13111730>
21. Moktadir, M., Rahman, T., Rahman, H., Ali, S., & Paul, S. (2018). Drivers to sustainable manufacturing practices and circular economy: a perspective of leather industries in bangladesh. *Journal of Cleaner Production*, 174, 1366-1380. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.063>
22. Pavlides, T. (2023). Environmental sustainability assessment of excavation, construction, and demolition waste conditions and practices across greece and cyprus. *Iop Conference Series Earth and EnvironmentalScience*, 1196(1), 012037. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1196/1/012037>.
23. Porter, M. and Linde, C. (1995). Toward a new conception of the environment-competitiveness relationship. *Journal of Economic Perspectives*, 9(4), 97-118. <https://doi.org/10.1257/jep.9.4.97>.
24. Rusinko, C. (2007). Green manufacturing: an evaluation of environmentally sustainable manufacturing practices and the irimpact on competitive outcomes. *Ieee Transactions on Engineering Management*, 54(3), 445-454. <https://doi.org/10.1109/tem.2007.900806>
25. Sathish, M., Sreeram, K., Rao, J., & Nair, B. (2016). Cycliccarbonate: a recyclablemediumforzerodischargetanning. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1032-1040. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01121>
26. SLG (Scottish Leather Group). (2010). Low Carbon Leather. *Leather International*. April. 32p.
27. Tran, V. And Nguyen, N. (2021). Organic food consumption among households in hanoi: importance of situational factors. *Sustainability*, 13(22), 12496. <https://doi.org/10.3390/su132212496>

Dental Uygulamalarda Kullanılan Cocr Alaşımının Tribolojik zeliklerinin İncelenmesi

İdris GÖKALP
Mertcan KIRAÇ
Egemen AVCU
Rıdvan YAMANOĞLU

Giriş

Doğal veya sentetik olarak kullanılabilen biyomalzemeler hasar görmüş canlı dokunun yerine veya tedavisinde kullanılmaktadır. Biyomalzemelerin kullanımı MÖ 2000 yıllarına kadar dayanmaktadır. Yapılan arkeolojik çalışmalar eski medeniyetlerin hasar görmüş diş, burun, el ve bacak gibi organların yerine yapay biyomalzemeleri kullandığını göstermektedir. Özellikle Mısır medeniyetinde yaygın olarak kullanılan mumyalama yöntemi ile korunan dokularda kullanılan ve günümüze kadar ulaşan metalik veya seramik malzemeler biyomalzemelere örnek olarak gösterilebilir (Alvarez ve ark., 2022, Marin, Boschetto & Pezzotti, 2020).

Konak canlı doku yerine kullanılabilen biyomalzemeler polimer, seramik, kompozit ve metal esaslı biyomalzemeler olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır. Polimer esaslı biyomalzemeler genellikle yumuşak dokularda tercih edilirken seramik ve metal esaslı biyomalzemeler ise daha çok iskelet-destek sisteminde tercih edilmektedir (Nair & Laurencin, 2006). Bu malzeme gruplarından özellikle metal esaslı biyomalzemeler yüksek korozyon direnci, biyouyumluluk, biyobozunurluk ve birçok durumda antioksidan özellik göstermelerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemelere paslanmaz çelik, titanyum ve kobalt esaslı alaşımlar örnek verilebilir. Paslanmaz çelik yüksek korozyon direnci ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Ramakrishna ve ark., 2001, Bhadeshia & Honeycombe, 2017). Ancak paslanmaz çeliğin kimyasal kompozisyonunda yer alan Cr ve Ni elementleri canlı dokuda alerjik reaksiyonlara neden olabilmektedir. Özellikle korozif vücut sıvısı içerisinde oluşan oksit (Cr_2O_3) tabakasından dolayı vücut içerisine salınan Cr^{+} iyonlarının hayati tehlikeye neden olabildikleri rapor edilmiştir (Hermawan, Ramdan & Djuansjah, 2011). Diğer bir metalik biyomalzeme olan titanyum ise düşük yoğunluk ve yüksek korozyon direnci gibi özelliklere sahip olduğu için tercih edilmektedir. Titanyum alaşımları arasında en çok tercih edilen alaşım ise $Ti6Al4V$ alaşımıdır. Ancak canlı dokuda Al^{+} iyonlarının salınımı Alzheimer hastalığına neden olduğu için bu alaşımın kullanımı sınırlanmıştır. Özellikle son yıllarda biyomedikal uygulamalarda paslanmaz çelik ve titanyum alaşımlarına alternatif olarak kobalt esaslı alaşımlarda önemli gelişmeler yaşanmıştır (Yamanoglu ve ark., 2019). Yüksek korozyon ve aşınma direnci kobalt esaslı biyomalzemelerin popülerliğini arttırmıştır. Özellikle iskelet-destek sisteminde yüksek taşıma kapasitesi ve hareketli bölgelerin birbiri ile teması esnasında gösterdiği yüksek aşınma direnci kobalt esaslı alaşımları diğer metalik biyomalzemelere karşı üstün kılmaktadır. Kobalt esaslı alaşımlarda yaygın olarak CoCrMo (F75) alaşımı kullanılmaktadır (Alarcón ve ark., 2016). Her ne kadar Cr ve Ni elementleri toksik etki oluşursa da CoCrMo alaşımının yüksek korozyon direnci dikkat çekmektedir. Yüksek

korozyon ve aşınma direnci ile birlikte mükemmel biyouyumlulukları biyomedikal uygulamalarda kobalt esaslı alaşımları ön plana çıkarmaktadır (Al Deen, 2021).

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemelerin yüksek mekanik özellikler göstermeleri doğrudan üretim yöntemlerine bağlıdır. Genel olarak metalik malzemeler döküm, dövme, toz metalurjisi ve gelişen teknoloji ile birlikte eklemeli imalat yöntemleri ile üretilmektedir. Geleneksel üretim yöntemleri olarak bilinen döküm ve dövme spesifik parça üretiminde birçok endüstriyel uygulamada yetersiz kalmaktadır (Kumar, Grant & O'reilly, 2016, Li ve ark., 2022). Bununla birlikte üretim sonrası ikincil işlemlerin olması hem zaman hem de maliyet açısından büyük bir dezavantajdır. Özellikle döküm yönteminde sıcak yırtılma, gaz boşluğu ve büzülme gibi döküm hataları mekanik özellikleri olumsuz etkilemesi ve kompleks şekilli parça üretiminde arz-talep dengesinin sağlanamaması alternatif üretim yöntemlerine yönelime neden olmuştur. Bundan dolayı gelişen teknoloji ile birlikte toz metalurjisi ve eklemeli imalat yöntemlerine olan ilgi giderek artmıştır (Janaki, Esplin & Stucker, 2008).

Toz metalurjisinde süreç ilk olarak genellikle metalik malzemenin farklı teknikler ile toz formunun elde edilmesi ile başlar. En yaygın kullanılan teknikler arasında su, gaz, PREP ve ultrasonik yöntemleri yer almaktadır (Başcı & Ymanoğlu, 2019, Akyıldız ve ark., 2023). Atomizasyon yöntemleri ile metal tozlarının şekil, boyut, boyut dağılımı ve safsızlık özellikleri nihai parçanın mekanik özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Yüksek saflık ve küresel morfolojiye sahip metal tozu üretiminde gaz atomizasyonu ön plana çıkmaktadır (Akra ve ark., 2020). Bu çalışmada seçici lazer ergitme (SLM) ve sıcak pres (HP) yöntemlerinde gaz atomizasyonu ile üretilen CoCr alaşım tozu kullanılmıştır.

Metal esaslı eklemeli imalat teknolojileri bir enerji kaynağı ile metal tozunun katman katman ergitildiği ve üç boyutlu parçaların üretildiği modern bir üretim sürecidir. Eklemeli imalat teknolojileri spesifik ve mükemmel boyut hassasiyetine sahip parçaların üretilmesinde üstün bir performans sergilediklerinden dolayı uzay, havacılık, otomotiv ve biyomedikal uygulamalarda tercih sebebi olmaktadır (Liu ve ark., 2021). Eklemeli imalat yöntemlerinden özellikle SLM metodu geleneksel üretim yöntemlerinin karşılayamadığı karmaşık iç yapılara sahip malzeme üretiminde öne çıkmaktadır (Gasser ve ark., 2010). HP ise malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için eş zamanlı olarak basınç ve sıcaklık altında parça üretiminin gerçekleştirildiği bir imalat teknolojisidir. Geleneksel üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında HP ile tane boyutunun korunması, yoğunlaşma süresinin daha kısa olması ve gözeneklilik gibi iç yapı kusurlarının azalması HP yöntemini üstün kılan özellikler arasında yer almaktadır. Diğer yandan düşük maliyeti ve kontrol edilebilir toz konsolidasyonu HP teknolojisinin en önemli avantajlarıdır (Mameri ve ark., 2022, Yang ve ark., 2021). Bu çalışmada dental uygulamalarda sıklıkla kullanılan CoCr alaşımının iki farklı toz metalurjik proses (SLM ve HP) ile üretimi ve tribolojik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

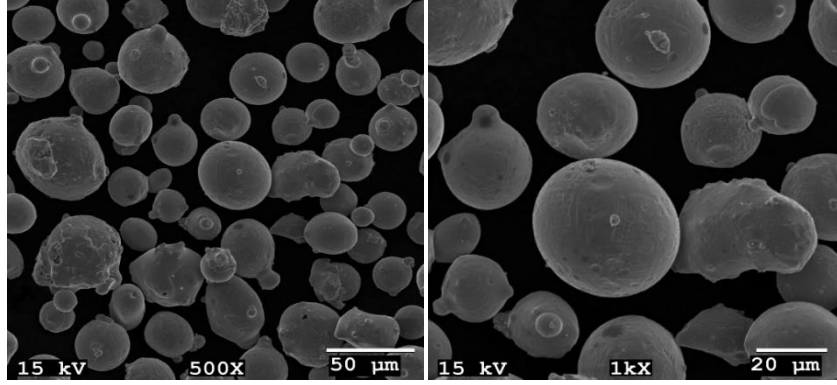
Materyal ve Metot

Bu çalışmada gaz atomizasyonu yöntemi ile üretilen ticari saflıkta CoCr tozu kullanılmıştır. Üretilen CoCr tozunun kimyasal kompozisyonu Tablo 1'de verilmiştir. Şekil 1'de de JEOL marka JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu ile çekilen CoCr tozunun SEM görüntüleri verilmiştir. CoCr tozundan HP ve SLM yöntemi ile nihai ürün elde edilmiştir. SLM yönteminde ERMAKSAN firmasının geliştirdiği ENAVISION marka 3D yazıcıda 350 W lazer gücü, 300 mm/s lazer tarama hızı ve 1,17 J/mm LED değerindeki parametreler kullanılmıştır. HP yönteminde ise Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda bulunan DIEX VS 50 cihazı kullanılmıştır. HP de 100°C/dak ısıtma hızı, 50 MPa basınç ve 1050 °C sinterleme sıcaklığı seçilmiştir. Sinterleme süresi ise 60

dakika olarak belirlenmiştir. HP ve SLM ile üretilen Co esaslı alaşımların makro görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir.

Tablo 1. CoCr alaşımının kimyasal kompozisyonu (% Ağ.)

Element	Co	Cr	Mo	C	Ni	Fe	Mn	Si
%	Kalan	27,0-30	5-7	<0,35	<0,50	<0,75	<1	<1



Şekil 1. CoCr alaşım tozunun SEM görüntüleri

Yoğunluk ölçümleri AND GR-200 marka hassas terazi cihazında gerçekleştirilmiştir. Metalografik işlemlerde 320, 600, 1000 ve 2500 numara SiC zımpara kağıtlar kullanılmıştır. Zımpara işlemleri sonrasında numuneler 9 ve 3 µm elmas solüsyon ile parlatılarak dağlama işlemine hazır hale getirilmiştir. Dağlama işlemi Kalling II (5 g CuCl₂+100 ml HCl+100 ml Etil Alkol) solüsyonunda daldırma yöntemi ile 20-30 s sürelerde gerçekleştirilmiştir. Ardından mikroyapısal karakterizasyon için Olympus BX41M-LED marka optik mikroskop kullanılmıştır.

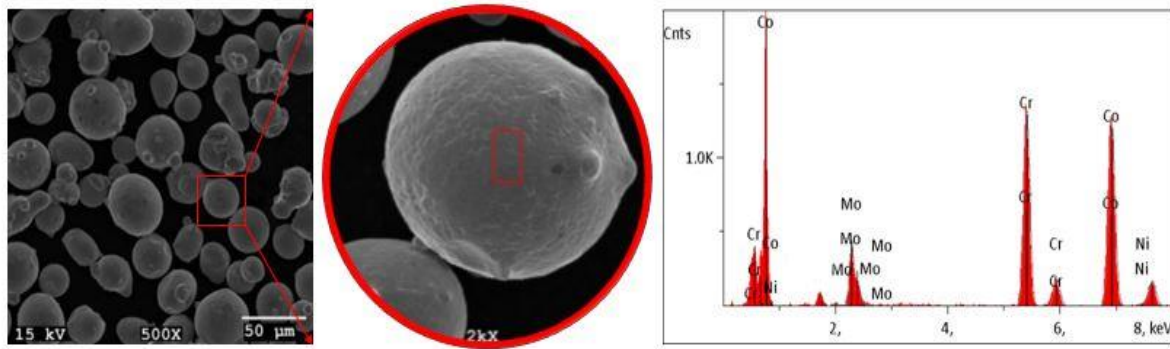


Şekil 2. HP ve SLM ile üretilen numunelerin ve kullanılan tozun makro görüntüleri (Numunelerin çapı 20 mm kalınlıkları 5 mm’dir)

SLM ve HP ile üretilen numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi için sertlik ve aşınma testleri uygulanmıştır. Sertlik testi Future-Tech EV-700 marka Vickers sertlik cihazında gerçekleştirilmiştir. Sertlik testi parametreleri 10 kgf yük ve 10 s olarak belirlenmiştir. Aşınma testi ise kuru ve %0,9 NaCl solüsyonunda sıvı aşınma olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. Numunelere ASTM G99-95 standartlarına göre ball-on disk aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma testi Turkeyus marka POD/HT/WT model aşınma cihazında gerçekleştirilmiştir. Aşınma parametreleri 250 rpm dönüş hızı ve 20 N yük olarak belirlenmiştir. Testlerde Si₃N₄ bilya kullanılmıştır.

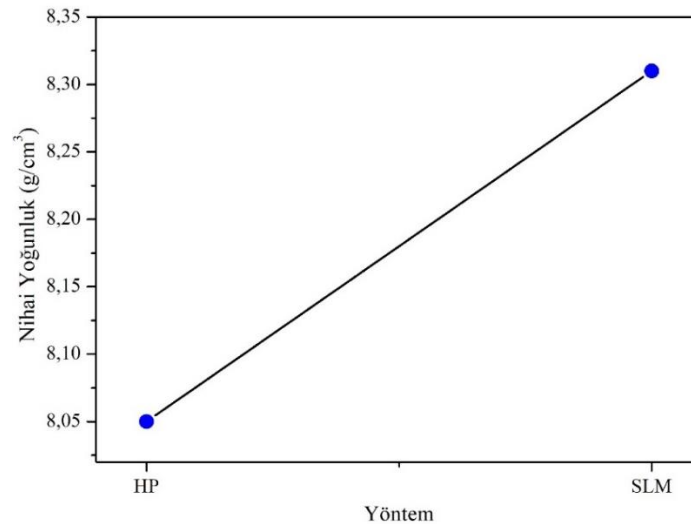
Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 3'te CoCr tozunun SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları verilmektedir. Gaz atomizasyonu ile üretilen CoCr tozunun küresel şekle yakın bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Gaz atomizasyonu ile ön alaşımlı olarak üretilen Co tozunda ağırlıklı olarak Cr ve Mo elementleri yer almaktadır. Tablo 1'de verilmekte olan Co tozunun kimyasal kompozisyonunda da ağırlıklı olarak Cr ve Mo elementlerinin yer aldığı görülmektedir (Dawood ve ark., 2021). Yapılan EDS analizinden ve toz partiküllerinin yüzey incelemelerinden yola çıkarak tozların saflıklarının yüksek olduğu söylenebilir. Toz metalurjisinde tozlar yüzeyleri ile karakterize edilir. Saflığı düşük tozların yüzeylerinde önemli oranda topografi bulunur. Ayrıca oksitlenmiş tozların mikroyapıları yüzeylerinden izlenemez. Katılaşma sonrası mikroyapı Şekil 3'te yer alan yüksek büyütme toz partikülünün yüzeyinden de net bir şekilde görülebilmektedir.



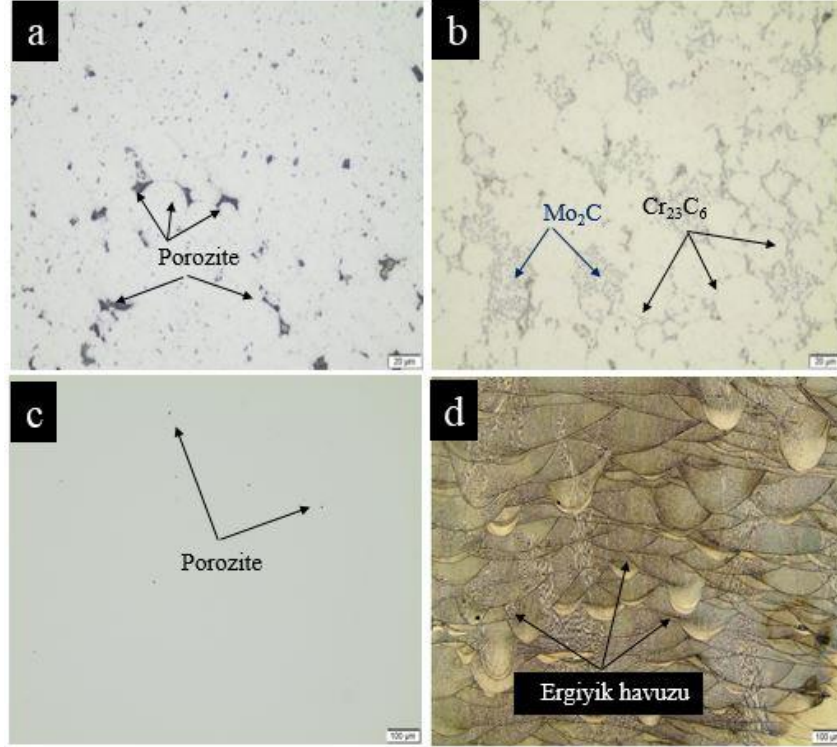
Şekil 3. CoCr tozunun SEM görüntüsü ve EDS analizi

SLM ve HP ile üretilen CoCr alaşımlarının yoğunluk değerleri Şekil 4'te verilmiştir. SLM metodunun doğası gereği kullanılan yüksek enerjili lazer sayesinde tozlar kolay ve yeterli bir şekilde ergir. Geleneksel toz metalurjisinden katı halde difüzyon söz konusudur. Dolayısıyla partiküllerin ergimesine dayanan SLM sonrasında gözeneklerin daha fazla yok olması beklenen bir durumdur. Attar ve ark. ticari saf titanyumu SLM ve döküm yöntemi ile üreterek karakterize etmişlerdir. SLM metodu ile üretilen ticari saf titanyumun döküm yöntemine göre daha yoğun olduğu görülmüştür. SLM metodu ile ticari saf titanyumun %99,5 yoğunluk değerine ulaştığı rapor edilmiştir (Attar ve ark., 2017). Bu çalışmada da SLM CoCr alaşımlarının HP ile üretilen CoCr alaşımına göre daha yoğun olduğu görülmüştür.



Şekil 4. HP ve SLM ile üretilen numunelerin yoğunluk değerleri

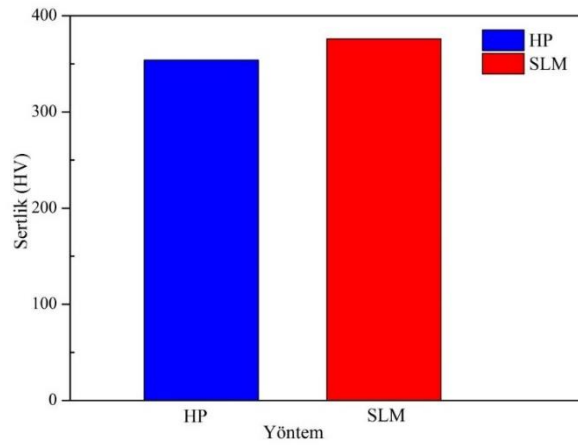
Şekil 5'te HP ve SLM CoCr alaşımlarının parlatılmış ve dağlanmış konumda çekilen optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. HP ile üretilen CoCr alaşımının parlatılmış görüntülerinde yüksek miktarda ve kaba boyutlu gözenekler tespit edilmiştir. SLM ile üretilen CoCr alaşımında ise çok daha küçük boyutlarda ve az miktarda poroziteye rastlanmıştır. SLM ve HP ile üretilmiş CoCr alaşımlarının dağlanmış görüntülerinde ise üretim yöntemlerine bağlı olarak birbirinden farklı mikroyapılar elde edilmiştir. SLM metodu ile üretilen alaşımda oldukça ince taneli bir mikroyapı ve ergiyik havuzları dikkat çekmektedir. Ergiyik havuz oluşumları SLM doğası gereği hızlı ergime ve katılaşmadan kaynaklanmaktadır. Diğer yandan HP ile üretilmiş CoCr alaşımında ise SLM metoduna göre daha kaba taneli bir mikroyapı elde edilmiştir. Özellikle tane sınırlarında çökelen karbür ve intermetalik fazlar dikkat çekmektedir.



Şekil 5. HP ile üretilen numunenin parlatılmış (a) ve dağlanmış (b), SLM ile üretilen numunenin parlatılmış (c) ve dağlanmış (d) konumda optik mikroskop görüntüleri

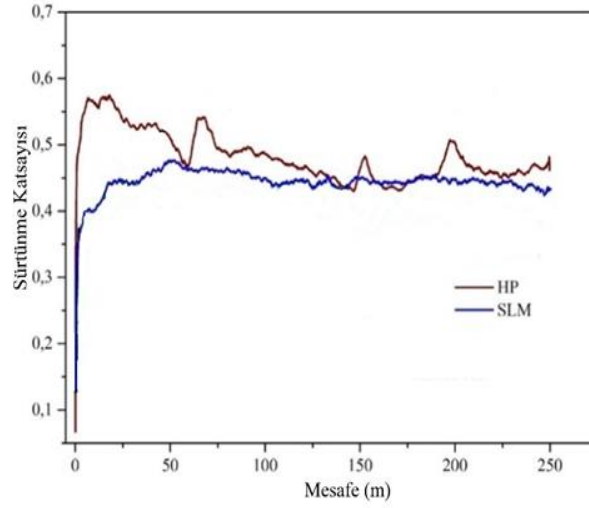
Şekil 5b'de HP CoCr alaşımında tane sınırlarında oluşan karbürler görülmektedir. Tane sınırlarında oluşan Mo_2C ve Cr_{23}C_6 gibi karbürler sinterleme esnasında tane büyümesini baskılayarak ince taneli bir yapının oluşmasını katkı sağlamıştır. Ancak tane sınırlarında çökelen karbürler ve intermetalik fazlar yüksek çalışma performansı beklenen uygulamalarda gevrek davranış gösterebilirler. Yani malzemelerin hasar veya kırılma noktaları yoğun karbür veya intermetalik fazların olduğu yerde başlayabilmektedir. Bundan dolayı her ne kadar karbür ve intermetalik fazlar tane incelmeye yardımcı olsa da bazı durumlarda mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir (Jo ve ark., 2019). Dolayısıyla mikroyapıda belirli bölgelerde kümelenmiş bu gibi fazların ikincil bir işlem uygulanarak homojen bir şekilde dağıtılması gerekmektedir. Şekil 5c ve d'de ise SLM yöntemi ile üretilen CoCr alaşımında az miktarda ve küçük boyutlu gözenekler dikkat çekmektedir. HP ile kıyaslandığında SLM ile üretilen CoCr alaşımının daha düşük miktarda poroziteye sahip olduğu görülmektedir. Özellikle ergiyik havuzu sınırlarında çökelen ve tane kabalaşmasını baskılayarak ince taneli bir yapının oluşmasını sağlayan δ ve γ fazları mekanik özellikler bakımından da ayrıca kritik rol oynamaktadır. Huang ve ark. SLM yöntemi ile ürettikleri Co esaslı alaşımda mikroyapıda yoğun ve ince taneli melt pool/ergiyik havuzu oluşumları nedeniyle akma dayanımının 950

MPa ve çekme dayanımının ise 1250 MPa gibi yüksek değerlere ulaştığı sonucuna varmışlardır (Huang ve ark., 2023). Böylelikle SLM yöntemi ile üretilen CoCr alaşımlarının yüksek mekanik özellikler göstereceği beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 6’da SLM ve HP CoCr alaşımlarının sertlik sonuçları verilmiştir. SLM ve HP CoCr alaşımının sertlik değeri karşılaştırıldığında SLM yöntemi ile üretilen CoCr alaşımının daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. HP CoCr alaşımında her ne kadar karbür ve intermetalik fazlar tane sınırlarında çökelerek sertlik değerini arttırmış olsa da SLM CoCr alaşımında hızlı katılaşma ve yüksek yoğunluk sertlik değerinin daha fazla olmasını sağlamıştır (Kusuma ve ark., 2017). Hong ve ark. SLM ve döküm yöntemleri ile CoCr alaşımını üretmişlerdir. SLM ve döküm yöntemi ile üretilen CoCr alaşımlarının sertlik değeri sırasıyla 450 HV ve 340 HV olarak ölçülmüştür. SLM CoCr alaşımında döküm alaşımına oranla daha yüksek sertlik değerinin elde edildiği tespit edilmiştir (Hong ve ark., 2020). Yapılan bu çalışmada da SLM metodu ile üretilen CoCr alaşımının literatür ile benzer bir şekilde yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmüştür.

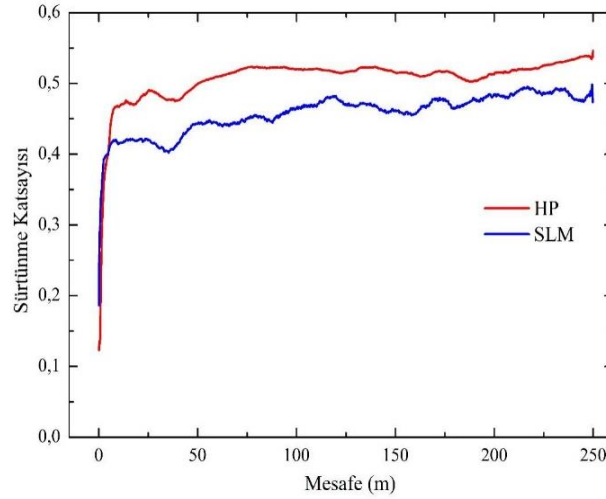


Şekil 6. HP ve SLM CoCr alaşımlarının sertlik test sonuçları

Şekil 7’de ise SLM ve HP CoCr alaşımının kuru ortam aşınma sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi SLM ve HP CoCr alaşımlarının ortalama sürtünme katsayısı benzerlik göstermektedir. Şekil 8’de ise SLM ve HP CoCr alaşımlarının %0,9 NaCl solüsyonunda sıvı ortam aşınma sonuçları verilmektedir. SLM CoCr alaşımının ortalama sürtünme katsayısı 0,4-0,45 arasında, HP CoCr alaşımının ortalama sürtünme katsayısı ise 0,45-0,52 değerleri arasında yer almaktadır. Dolayısıyla CoCr alaşımlarının farklı aşınma ortamlarına rağmen stabil bir aşınma davranışı gösterdiği sonucu elde edilmiştir. Ancak SLM ve HP CoCr alaşımlarının aşınma sonuçları karşılaştırıldığında hem sıvı ve hem de kuru ortam aşınma ortamlarında SLM CoCr alaşımının ortalama sürtünme katsayısının daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ince mikroyapı, yüksek yoğunluk ve bunun mekanik özelliklere yansımalarıdır. Bundan dolayı özellikle biyomalzeme olarak kullanılması amaçlanan ve korozif vücut sıvısı içerisinde yüksek aşınma direnci göstermesi beklenen CoCr alaşımında SLM yönteminin HP yönteminden daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 7. HP ve SLM CoCr alaşımlarının kuru ortamdaki sürtünme katsayıları



Şekil 8. HP ve SLM CoCr alaşımlarının % 0,9 NaCl sıvı ortamdaki sürtünme katsayıları

SONUÇLAR

Bu çalışmada gaz atomizasyonu ile üretilen CoCr tozu kullanılmıştır. SLM ve HP yöntemleri ile üretilen CoCr alaşımlarının mikroyapısal karakterizasyonu, sertlik ve aşınma özellikleri ile ilgili elde edilen veriler aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- SLM ve HP yöntemleri ile üretilen CoCr alaşımları karşılaştırıldığında SLM ile üretilen CoCr alaşımının daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür.
- SLM CoCr alaşımında doğası gereği hızlı katılaşma sonucunda çok ince taneli mikroyapı oluşması mekanik özellikleri artmasına sebep olmuştur. Diğer yandan özellikle ergiyik havuzu sınırlarında oluşan δ ve γ fazları da mekanik özelliklerin artışına katkı sağlamıştır.
- SLM ve HP ile üretilen CoCr alaşımlarının sertlik sonuçları karşılaştırıldığında SLM ile üretilen numunelerin daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür.
- SLM ve HP CoCr alaşımlarının sıvı ve kuru ortam aşınma testi sonucunda sürtünme katsayıları sırasıyla 0,4-0,45 ve 0,45-0,52 değerleri arasında elde edilmiştir. SLM CoCr

alaşımının her iki aşınma ortamında da düşük sũrtũnme katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir.

TEřřEKũR

Bu alışma Tũrkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TũBİTAK) tarafından SAYEM kapsamında desteklenmiştir (Proje No: 121D015).

KAYNAKÇA

- Akyildiz, Y., Sarı, S., Kaya, O. F., & Ymanoğlu, R. (2023). Ultrasonik atomizasyon: toz üretiminde alternatif bir yol. *İmalat Teknolojileri ve Uygulamaları*, 4(2), 81-91.
- Al Deen, H. H. J. (2021). Using Of Cocr Alloys In Biomedical Applications. *The Iraqi Journal For Mechanical And Materials Engineering*, 21(4), 320-328.
- Alarcón-Suesca, C., Ludwig, J., Hlukhy, V., Stinner, C., & Nilges, T. (2016). In Situ Studies and Magnetic Properties of the Cmcm Polymorph Of Licopo4 with A Hierarchical Dumbbell-Like Morphology Synthesized by Easy Single-Step Polyol Synthesis. *Inorganics*, 4(4), 35.
- Alvarez Echazu, M. I., Perna, O., Olivetti, C. E., Antezana, P. E., Municoy, S., Tuttolomondo, M. V., & Desimone, M. F. (2022). Recent Advances in Synthetic and Natural Biomaterials-Based Therapy for Bone Defects. *Macromolecular Bioscience*, 22(4).
- Attar, H., Ehtemam-Haghighi, S., Kent, D., Wu, X., & Dargusch, M. S. (2017). Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes. *Materials Science and Engineering: A*, 705, 385-393.
- Başcı, U. G., & Ymanoğlu, R. (2019). Eklemeli metal imalat teknolojileri için metal tozu üretim yöntemleri. *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli: Imascon.
- Bhadeshia, H., & Honeycombe, R. (2017). *Steels: Microstructure and Properties (5th ed.)*. Kingdom: Elsevier.
- Dawood, N. M., AlGrait, A. S., & Lafta, Z. M. (2021). Preparation And Characterization Of Hydroxyapatite Coating On F75 Alloy Implant Using Pulse Laser Deposition. *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, 44(1) 28-40.
- Em Akra, K. M., Akkaş, M., Boz, M., & Seabra, E. (2020). The Production of AZ31 Alloys by Gas Atomization Method and Its Characteristics. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 61, 332-345.
- Fu, W., Liu, S., Jiao, J., Xie, Z., Huang, X., Lu, Y., & Ma, G. (2022). Wear Resistance and Biocompatibility of Co-Cr Dental Alloys Fabricated with CAST and SLM Techniques. *Materials*, 15(9), 3263.
- Gasser, A., Backes, G., Kelbassa, I., Weisheit, A., & Wissenbach, K. (2010). Laser additive manufacturing: Laser Metal Deposition (LMD) and Selective Laser Melting (SLM) in turbo-engine applications. *Laser Technik Journal*, 7(2), 58-63.
- Hermawan, H., Ramdan, D., & Djuansjah, J. R. (2011). *Metals for Biomedical Applications* (9 th ed). Rijeka: In Tech Design Team.
- Hong, J. H., & Yeoh, F. Y. (2020). Mechanical properties and corrosion resistance of cobalt-chrome alloy fabricated using additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, 29, 196-201.
- Huang, Z., Wang, B., Liu, F., Song, M., Ni, S., & Liu, S. (2023). Microstructure evolution, martensite transformation and mechanical properties of heat treated Co-Cr-Mo-W alloys by selective laser melting. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 113, 106170

Janaki Ram, G. D., Esplin, C. K., & Stucker, B. E. (2008). Microstructure and Wear Properties of LENS® Deposited Medical Grade CoCrMo. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(5), 2105-2111.

Jo, Y. H., Choi, W. M., Kim, D. G., Zargarani, A., Lee, K., Sung, H., & Lee, S. (2019). Utilization of brittle σ phase for strengthening and strain hardening in ductile VCrFeNi high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 743, 665-674.

Kumar, S., Grant, P. S., & O'reilly, K. A. Q. (2016). Evolution of Fe Bearing Intermetallics During DC Casting and Homogenization of an Al-Mg-Si Al Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47(6), 3000-3014.

Kusuma, C., Ahmed, S. H., Mian, A., & Srinivasan, R. (2017). Effect of laser power and scan speed on melt pool characteristics of commercially pure titanium (CP-Ti). *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26, 3560-3568.

Li, H., Zhuang, X., Lu, S., Antonov, S., Li, L., & Feng, Q. (2022). Hot Deformation Behavior and Flow Stress Modeling of A Novel Coni-Based Wrought Superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162489.

Liu, G., Zhang, X., Chen, X., He, Y., Cheng, L., Huo, M., & Lu, J. (2021). Additive manufacturing of structural materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100596.

Mameri, A., Daoud, I., Rezzoug, A., Azem, S., & Yamanoglu, R. (2022). Tribological properties of in situ oxide reinforced nickel matrix composites produced by pressure-assisted sintering. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 120(5-6), 3731-3740.

Marin, E., Boschetto, F., & Pezzotti, G. (2020). Biomaterials and Biocompatibility: An Historical Overview. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 108(8), 1617-1633.

Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2006). Polymers As Biomaterials sor Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery. *Tissue Engineering I*, 47-90.

Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., Leong, K. W. (2001). Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials: A Review. *Composites Science and Technology*, 61(9), 1189-1224.

Schwindling, F. S., Seubert, M., Rues, S., Koke, U., Schmitter, M., & Stober, T. (2015). Two-body wear of CoCr fabricated by selective laser melting compared with different dental alloys. *Tribology Letters*, 60, 1-8.

Yamanoglu, R., Khoshnaw, F., Kolayli, F., & Uzuner, H. (2019). Antibacterial Properties of Stainless Steel Coated on Ti6Al4V Alloy. *Dora.Dmu.Ac.Uk*.

Yang, L., Wang, T., Liu, C., Ma, Y., Wu, L., Yan, H., & Liu, W. (2021). Microstructures and mechanical properties of AZ31 magnesium alloys fabricated via vacuum hot-press sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 870, 159473.

.

Jeokimyasal Verilerin Değerlendirilmesinde Newpet Programının Kullanılması

Hüseyin SENDİR¹

Giriş

Jeokimyasal verilerin değerlendirilmesi, maden yatakları ile ilgili çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu bağlamda kayaç kimyası verilerinden yararlanılarak petrolojik yorumlamalar, tektonik ortam analizleri yapılabilmektedir. Bunların yapılabilmesi amacıyla son yıllarda geliştirilmiş programlar hem kullanımlarının kolaylığı hem de oldukça başarılı sonuçlar vermeleri açısından yaygınlaşmaktadır. Söz konusu bu programlardan biri de Newpet Programı'dır. Program içerisinde örnekleri verilen kayaç grubu magmatik kayaçlardır. Bunun yanı sıra program ultramafik kayaçlar için de kullanılabilir. Örnek uygulamaların yer aldığı magmatik kayaçlarla ilgili gerekli en az bilgi aşağıda sunulmuştur.

Bilindiği üzere magmatik kayaçlar mantodan türeyen ve yer kabuğundan yukarı doğru çıkan magmanın basınç ve sıcaklığının azalması sonucu katılaşmasıyla oluşurlar. Katılaşma eğer derinlerde ve yavaş soğuma sonucu gelişmiş ise Plütonik Kayaçlar meydana gelir. Soğuma, magmanın yeryüzüne çıkması sonucu, hızlı bir şekilde gelişmişse Volkanik Kayaçlar oluşur.

Magmatik kayaçların bileşiminde başlıca yedi mineral grubu önem kazanmaktadır. Bunlar: feldspatlar, kuvars veya feldspatoidler, amfibol ve piroksenler, mika, olivin ve tali minerallerdir. Bu bileşenlerden kuvars, feldspatlar (plajiyoklaz ve alkali feldspatlar) ve mafik mineralleri oluşturan ana elementler Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K elementleridir. Bunlar majör oksit olarak adlandırılırlar ve SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O olarak ifade edilirler (Boztuğ, 2001)

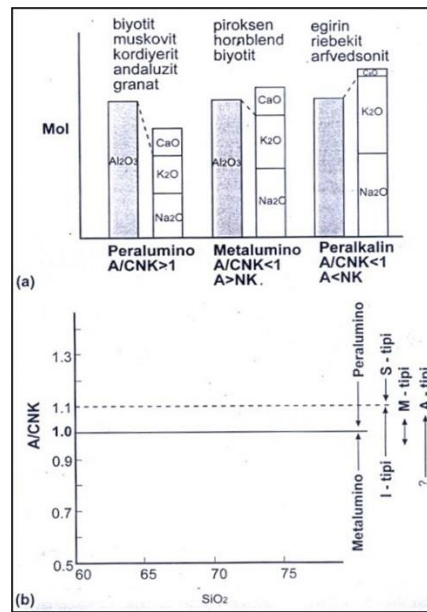
Kayaç oluşturan mineraller, ana ve tali (aksesuar) mineraller olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Ana mineraller kayacı karakterize eder ve kayacın tanımlanmasında, mineralojik olarak sınıflandırılmasında esas teşkil ederler. Örneğin kuvars, ortoklaz, plajiyoklaz, biyotit granitin ana minerallerini teşkil eder. Tali mineraller ise çok az miktarlarda ve yaygın olarak bulunurlar ve kayaçların isimlendirilmesinde önemli bir rol oynamazlar. Örneğin apatit, zirkon ve değişik opak mineraller genellikle kayaçlarda çok az miktarlarda bulunur (Boztuğ, 2001).

Koyu renkli minerallerin kayaçtaki miktarları ve kayacın genel rengine göre kayaçlar; lökrat (açık renkli), mezokrat ve melanokrat (koyu renkli) kayaçlar şeklinde isimlendirilirler. Bu nedenle, granitoidlerin ana element jeokimyası verileri, mineralojik bileşimleriyle birlikte değerlendirilerek başlıca magmanın kökeninin değerlendirilmesinde kullanılmakla birlikte silis içeriğine göre değişiminin incelendiği Harker Diyagramları yardımıyla magmatik farklılaşma yöneliminin belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Kayacı oluşturan diğer bileşenler ise eser elementlerdir. Bunlar da minör oksitler olarak ifade edilirler ve MnO , TiO_2 , P_2O_5 gibi oksitlerdir. Jeokimyasal çalışmalarda magmalar başlıca S-I-M-A tipi magmalar, alkalin ve subalkalin (yarı alkalin) magmalar, peralümino, metalümino ve peralkalin karakterli magmalar olarak tanımlanabilmektedirler. Boztuğ (1986, 1989) tarafından oldukça ayrıntılı olarak verilen bu tanımların ayrıntıları kabaca şu şekildedir:

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Orcid:0000-0001-7252-7117

S-I-M-A Tipi Granitoidler

İlk kez Avustralyalı yerbilimciler Chappel ve White (1974: S- ve I-tipleri); White (1979; M-tipi) ve Loiselle ve Wones (1979; A-tipi) tarafından tanımlanan bu sınıflama hakkında daha ayrıntılı bilgi White ve Chappel (1977), Collins ve diğ. (1982), Pitcher (1982), Clemens ve diğ. (1986), Chappel ve Stephens (1988), White ve Chappel (1988), Craeser ve diğ. (1991), Clarke (1992), Pitcher (1993), Chappel (1996) da bulunabilir. Temel prensip olarak ana element jeokimyası verilerinden molar $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + CaO)$ oranı ile mafik mineral topluluğuna dayandırılan bu sınıflama Şekil 1'de verilmiştir. S- tipi granitoidlerin mafik mineral toplulukları peralümino karakterli biyotit, muskovit, kordiyerit, andaluzit ve granat; I- tipindekilerin metalümino karakterli piroksen, hornblend ve biyotit; M-tipinde olanların piroksen ve hornblend ve A-tipinde olanların ise tamamen peralkalin karakterli egirin, ribkit ve arfvedsonit türü minerallerden oluştuğu ileri sürülmektedir (Boztuğ, 2001).



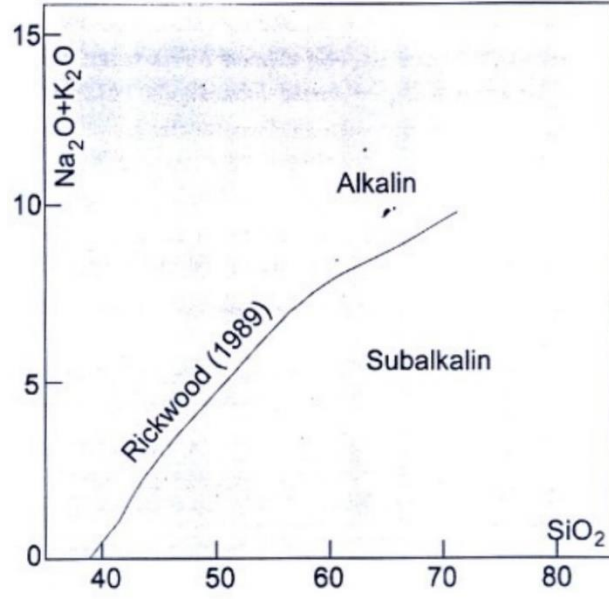
Şekil 1. Granitoidlerin kayaç oluşturu ana minerallerinin bünyelerinde bulunan çeşitli ana element içeriklerinden elde edilen petrokimyasal parametrelere göre yapılan mineralojik-kimyasal sınıflandırılması (Clarke, 1992).

Alkali ve Subalkali Granitoidler

Tüm kayaç ana element verilerinden toplam alkalinin ($Na_2O + K_2O$) silis içeriğine (SiO_2) göre değişimine dayanan diyagramda MacDonald ve Katsura (1964), Kuno (1966), MacDonald (1968) ve Irvine ve Baragar (1971) tarafından tanımlanan ayrım çizgisi yardımıyla birbirlerinden ayrılan alkali ve subalkali magmaların ayrımı; son yıllarda, Rickwood (1989) tarafından önerilen ve Irvine ve Baragar (1971) in verilerinin bilgisayar yardımıyla değerlendirilmesine dayanan ayrım çizgisine göre gerçekleştirilmektedir (Şekil 2) (Boztuğ, 2001).

Bunlardan subalkalin bölgeye düşenler ise, magmanın gösterdiği kristalleşme trendine/tarihçesine göre, AFM üçgen diyagramı (Irvine ve Baragar, 1971) yardımıyla başlıca kalkalkali ve toleyitik olmak üzere iki alt bölüme ayrılmaktadır. Bilindiği gibi, kalkalkalin kristalleşme trendinde, Fe elementinin büyük bir kısmı, kristalleşmenin henüz başlangıcında Fe-Ti oksitleri oluşturarak magmadan ayrılırken; toleyitik kristalleşme trendinde ise bu duum

gerçekleşmemekte ancak Fe elementi daha çok kristalleşmenin başlangıcında oluşan silikatlı minerallerin bünyesine girerek magmadan ayrılmaktadır (Boztuğ, 2001).



Şekil 2. Toplam alkalinlerin silise göre değişim diyagramında (TAS diyagramı) Irvine ve Baragar (1971) tarafından tanımlanan alkalin-subalkalin ayırım çizgisinin, Rickwood (1989) tarafından önerilen şeklinin görünümü. TAS diyagramındaki bu ayırım çizgisinin elde edilmesinde kullanılan referans noktalar şöyledir (birinci değerler SiO_2 ve ikinci değerler ise $Na_2O + K_2O$ içeriğini gösterir): (39.0-0.0), (43.28-2.0), (45.47-3.0), (48.18-4.0), (51.02-5.0), (53.72-6.0), (56.58- 7.0), (60.47-8.0), (66.83-9.0), (77.15-10.0)

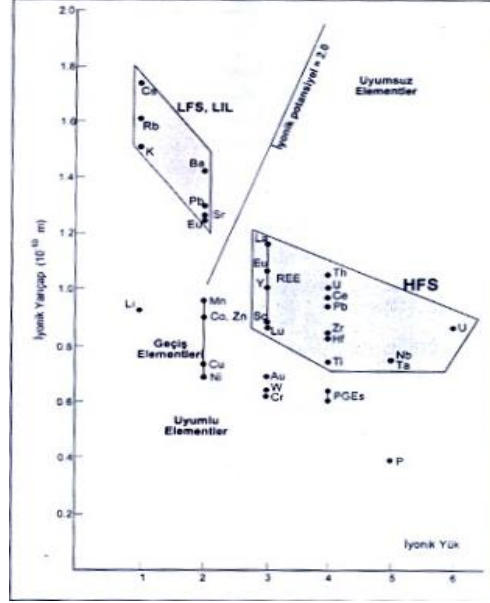
Peralümino, Metalümino ve Peralkalin Granitoidler

Bu tanımlama Şekil 1’de görüldüğü gibi tamamen mafik mineral kimyasına dayalı bir sınıflamadır. Örneğin peralümino olarak tanımlanan biyotit, muskovit, kordiyerit, andaluzit ve granat gibi minerallerde Al_2O_3 molar içeriği, $Na_2O + K_2O + CaO$ molar toplamından büyüktür. Metalümino olarak tanımlanan piroksen, hornblend ve bazı biyotitlerde ise Al_2O_3 molar içeriği, $Na_2O + K_2O$ molar toplamından büyük ancak, $Na_2O + K_2O + CaO$ molar toplamından ise küçüktür. Diğer taraftan, peralkalin olarak tanımlanan egirin, ribekit ve arfvedsonit minerallerinde ise sadece $Na_2O + K_2O$ molar içeriği dahi Al_2O_3 molar içeriğinden büyüktür (Şekil 1). Böylece, bünyesinde bu tür mafik mineralleri bulunduran granitoidler de doğal olarak bu isimlerle tanımlanmaktadır (Boztuğ, 2001).

Granitoidlerin Eser Element Karakteristikleri

Tıpkı ana element jeokimyası verilerinde olduğu gibi, herhangi bir kayacın eser element ve hatta nadir toprak elementleri (REE) içerikleri de yine bu kayaların mineralojik birleşimlerinin bir yansıması olarak ortaya çıkacaktır. Ancak, ana elementler, kayaç oluşturu bileşenlerden kuvars, feldspat ve mafik mineraller gibi ana bileşenlerin bünyesinde yer alırken; eser elementler ise çoğunlukla aksesuar mineral olarak bulunan apatit, titanit, zirkon, monazit, allanit, rutil, vb. minerallerin bünyesinde yer almaktadır (Mason ve Moore, 1982; Wilson, 1989; Lipin ve McKay, 1989). Diğer taraftan, eser element olarak tanımlanmakla birlikte daha çok feldspat ile biyotit ve hornblend gibi mafik minerallerin bünyesinde yer alan bazı elementlerde (örneğin Rb, Ba ve Sr) bilinmektedir. Bu nedenle, granitoidlerin eser element jeokimyası karakteristikleri de yine mineralojik bileşimleri ile ilişkili olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir. Granitoidlerin eser element içerikleri başlıca Rb, Sr, ve Ba gibi büyük iyon yarıçaplı litofil

elementleri (Large Ion Lithophile Element; LILE), Nb, Zr, Y, Th, Hf, Ta ve REE gibi kalıcılığı yüksek elementleri (High-Field Strength Elements; HFSE) ve Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu ve Zn gibi geçiş metallerini (Transition Metals, TM) kapsamındadır (Şekil 3) (Boztuğ, 2001).



Şekil 3. Granitoidlerin eser element jeokimyası verilerinin değerlendirilmesinde kullanılan uyumsuz, büyük iyon çaplı litofil elementler (LILE) veya kalıcılığı düşük elementler (LFSE), kalıcılığı yüksek elementler (HFSE), geçiş metalleri (TM) gibi tanımlamaların kaynağını oluşturan iyonik yarıçap-elektriksel yük diyagramındaki konumları (Rollinson, 1993).

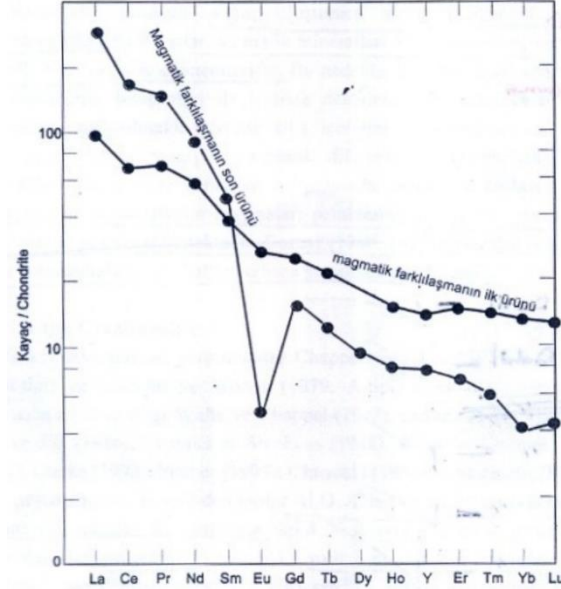
Diğer taraftan, bunlardan nadir toprak elementlerinin (REE), jenetik önemleri nedeniyle ayrı bir başlık halinde incelenmesi yararlı görülmektedir. Granitoidlerin yukarıda belirtilen LIL, HFS ve TM element içerikleri genel olarak çeşitli referans bileşimlerine göre normalize edilerek örümcek diyagramlar yardımıyla incelenmektedir. Örneğin bu referanslar başlıca, kondritler, okyanus ortası sırtı graniti (ORG), okyanus ortası sırtı bazaltı (MORB), ilksel primitif manto (PRIM), kıtasal kabuk veya manto gibi değişik kaynaklar olabilmektedir (Rollinson, 1993).

Nadir Toprak Elementleri (REE)

Kendi arasında hafif nadir toprak elementleri (LREE) ve ağır nadir toprak elementleri (HREE) olarak da ayrılabilen bu elementlerden özellikle LREE karakterinde olanlar, tıpkı HFS elementleri gibi, granitik kayalarda ana minerallerden ziyade aksesuar minerallerin bünyelerinde bulunmalarından dolayı ve bu minerallerinde bu elementler bakımından ancak belirli bir doygunluğa eriştikten sonra meydana gelmeleri nedeniyle, eş yaşlı magmatik ayrımlanma ürünlerinden son ürünlerde daha bol, ilk ürünlerde ise daha az miktarlarda bulunurlar (Boztuğ, 2001).

Ancak, HREE karakterinde olanlar ise tıpkı Y elementinde olduğu gibi, granat ve amfibol minerallerinin bünyelerine ve diğer taraftan Eu elementi de başlıca Ca ve Sr elementleri ile birlik oluşturacak şekilde plajiyoklazların bünyesine girebilmektedir. Bu nedenle, eş kökenli ve magmatik ayrımlanma yoluyla meydana gelmiş granitik kayalardan ilk önce oluşanlar, bağıl olarak LREE bakımından fakir ancak (özellikle amfibol ve piroksen gibi mafik mineral fraksiyonlanmasından dolayı) HREE bakımından zengin; buna karşılık sonra oluşanlar ise bunun tam tersi bir bileşim sergileyecektir. Aynı şekilde, ilk oluşan kayalarda Eu içeriği daha fazla, sonra oluşanlarda ise daha az olacaktır (Boztuğ, 2001).

Sonuç olarak, eş magmatik kökenli ve magmatik ayrımlanma yoluyla meydana gelen granitik bileşimli kayaçların kondrite göre normalleştirilmiş dağılım desenlerine bakıldığında, ilk evrelerde oluşan kayaçların LREE içerikleri bağıl olarak daha az, HREE içerikleri ile Eu içerikleri ise bağıl olarak daha fazla olduğundan, LREE'lerden HREE'lere doğru daha az belirgin bir fraksiyonlanma göze çarpacaktır (Şekil 4) (Boztuğ, 2001).



Şekil 4. Herhangi bir granitik magmanın farklılaşması sonucu ortaya çıkan eş magmatik kökenli iki kayaç biriminin REE içerikleri kayaç/chondrite örümcek diyagramındaki dağılım deseninin şematik görünümü.

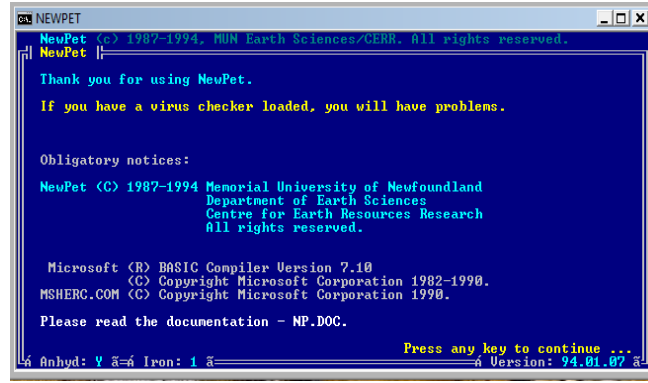
Diğer taraftan, son evrelerde oluşan kayaçlarda ise bağıl olarak LREE daha fazla ve HREE ile Eu içerikleri ise bağıl olarak daha az olduğundan, bunların kondrite göre normalleştirilmiş dağılım desenlerinde ise LREE'den HREE'lere doğru daha kuvvetli bir fraksiyonlanma ve daha belirgin bir negatif Eu anomali göze çarpacaktır (Şekil 4). Diğer taraftan, HREE fakirliğinin, ilksel magmanın oluşumu sırasında bu tür elementleri bünyesinde bol miktarda bulunduran minerallerin (örneğin granat) kısmi ergimeye uğrayan kaynak kayaçta hiç bulunmamasından veya bulunupta kısmi ergimeye uğramamasından (daha çok kalıntı katı fazda zenginleşmesinden dolayı) da kaynaklanabildiği göz önüne alınmalıdır (Boztuğ, 2001).

Yöntem

Araziden sistematik olarak toplanan örneklerin tümkayaç ve iz element analizleri yaptırılarak elde edilen sonuçlar program içerisinde data setleri şeklinde girilerek değerlendirilmiştir.

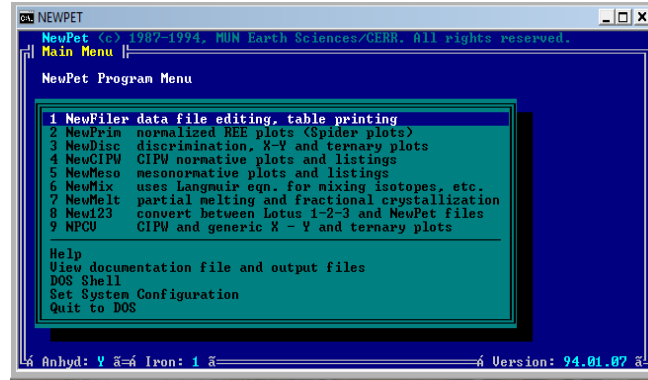
Newpet Programı ve Verilerin Girişi

Program MS-DOS ortamında çalışmakta ve program açıldığında ilk olarak aşağıdaki Newpet Program Menüsü ekranına geçilmektedir (Şekil 5).



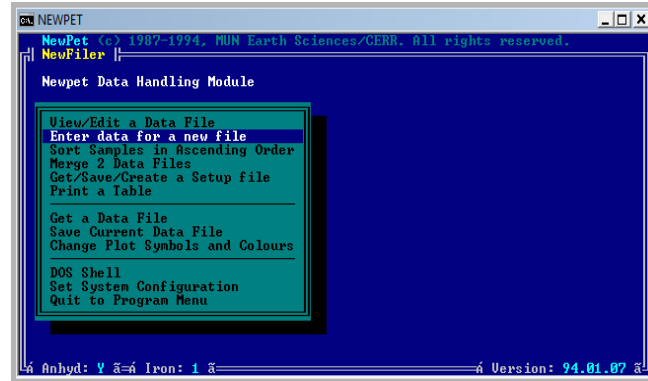
Şekil 5. Newpet Programı açılış ekranı görünümü.

‘Enter’ tuşu kullanılarak program menüsüne geçiş yapılır (Şekil 6).



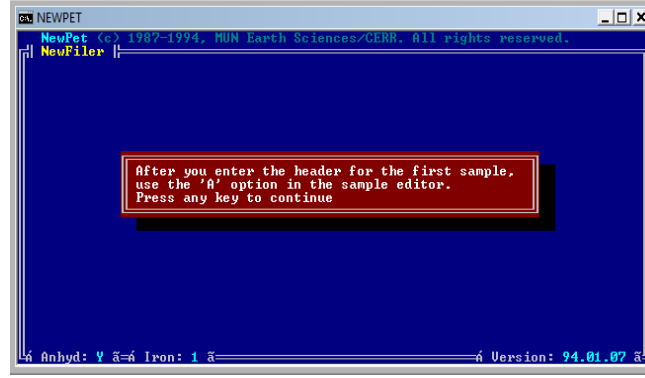
Şekil 6. Newpet Program menüsü.

Tekrar ‘Enter’ tuşu kullanılarak numunelere ait kimyasal değerlerin girişi için aşağıdaki ekran görünümüne gelinir (Şekil 7).



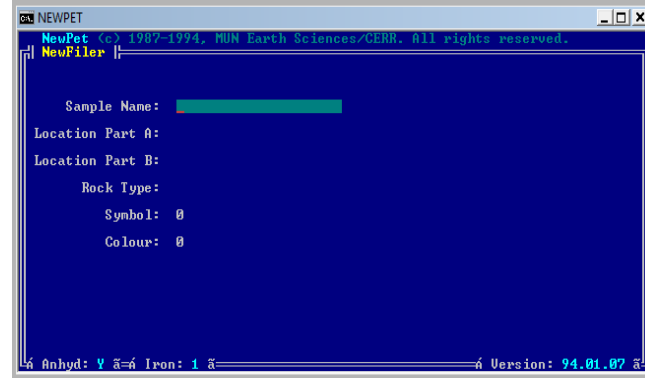
Şekil 7. Newpet Data Handling Modüle.

‘Enter data for a new file’ sekmesi seçilerek ‘Enter’ tuşuyla yukarıdaki ekran görünümüne getirilir. Burada numunelere ait verileri girmek için ‘A’ tuşu kullanılarak bir sonraki görüntü elde edilir (Şekil 8).



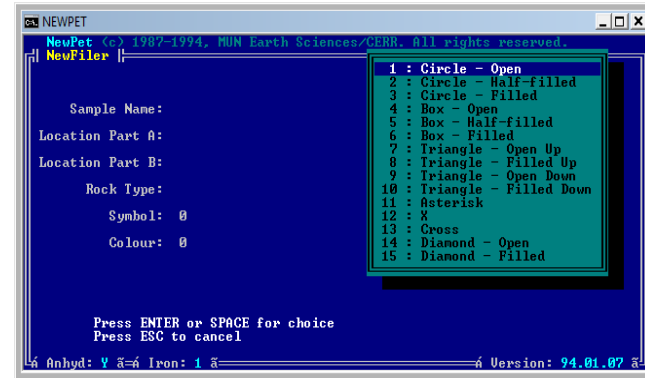
Şekil 8. Veri girişi yapmak üzere açılan ilk ekran görünümü.

Bu bölüm numuneye ait çeşitli bilgilerin veri olarak girilmesi amacını kapsar. Sample Name, Location Part A ve B, Rock Type, Symbol, Colour; yani örnek adı, lokasyon numarası, kaya tipi ve her bir numune için sembol ve renk verileri girilerek ‘enter’ tuşu ile geçiş yapılır (Şekil 9).



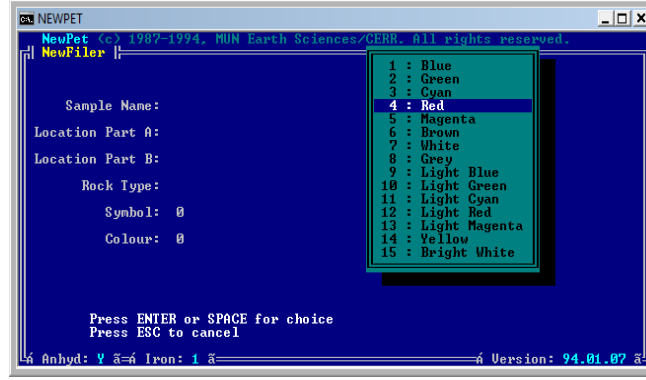
Şekil 9. Numuneye ait bilgilerin girildiği ekran görünümü.

Daha sonra numuneler için açık daire, açık kutu, üçgen vb. gibi şekiller seçilir ve seçilen sembol ‘enter’ tuşu yardımıyla bir sonraki aşamaya geçirilir (Şekil 10).



Şekil 10. Örnek için sembol seçiminin yapılacağı ekran görünümü.

Ekranda görüldüğü gibi bu aşamada numune için renk seçimi yapılır. İstenilen renk ok tuşları kullanılarak seçilir ve ‘enter’ tuşu ile işlem bitirilir. Her yeni oksit veya element değerlerinin girişi için ‘ok’ tuşları kullanılarak seçim yapılır ve ‘enter’ tuşuyla devam edilir (Şekil 11).



Şekil 11. Örnek için renk seçiminin yapılacağı ekran görünümü.

Numuneye ait bilgiler girildikten; şekil ve renk seçimi yapıldıktan sonra bu bölümde herhangi bir değişiklik yapıp yapılmayacağı sorulur. Bilgilerin doğru olduğuna eminsek ‘n’ yani hayır seçeneği seçilerek değişiklik yapılmayacağına dair onay verilir (Şekil 12).



Şekil 12. Örneğe ilişkin bilgiler için değişiklik sorgu ekranı görünümü.

Yine bu bölümde de değişikliğin yapılmayacağına dair tekrar bir onay sayfası açılır ve kabul edilip edilmeyeceği sorulmaktadır. Kabul etmek için ‘enter’ tuşu kullanılarak numune verilerinin tablo halinde gösterildiği menüye geçilir (Şekil 13).



Şekil 13. Örnek bilgilerinin doğruluğunu onaylama sorgu ekranı görünümü.

Bu aşamada bir numuneye ait bütün değerler yazıldıktan sonra ‘enter’ tuşu kullanılarak ve tekrar ‘A’ tuşuna basılarak yeni numune girişleri aynı şekilde yapılır. Bütün numunelere ait girişler yapıldıktan sonra ‘Esc’ tuşu kullanılarak geri dönülür ve bilgilerin kaydedileceği ekrana dönülür (Şekil 14).

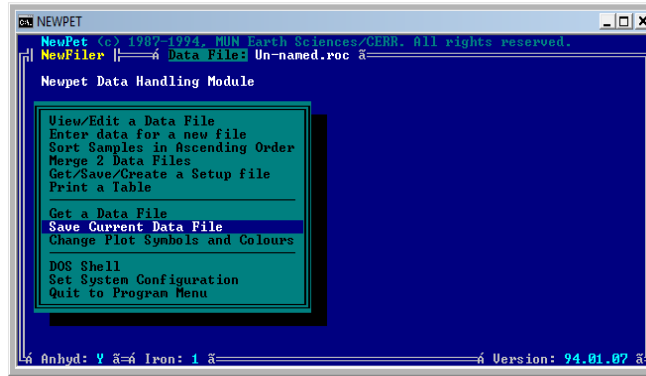
Sample	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MnO
yildirin	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

1 yildirin SiO2: 0.00

F4: PgUp/PgDn Home/End: Move Ins: Mark Q: Quit F1: Help

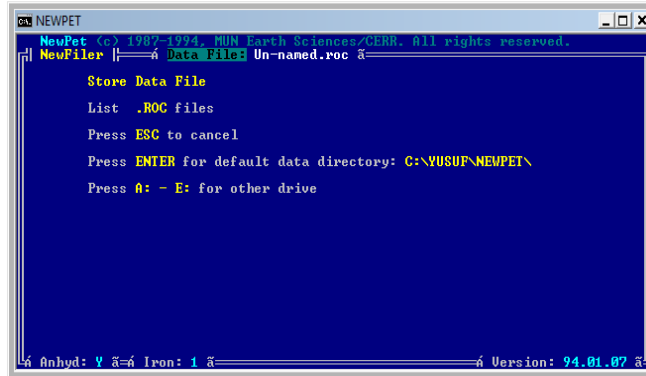
Şekil 14. Numuneye ait verilerin tablo halinde gösterildiği ekran görünümü.

Ekranda görüldüğü gibi ‘Save Current Data File’ sekmesi seçilerek bilgiler kaydedilmesi işlemi başlatılır (Şekil 15).



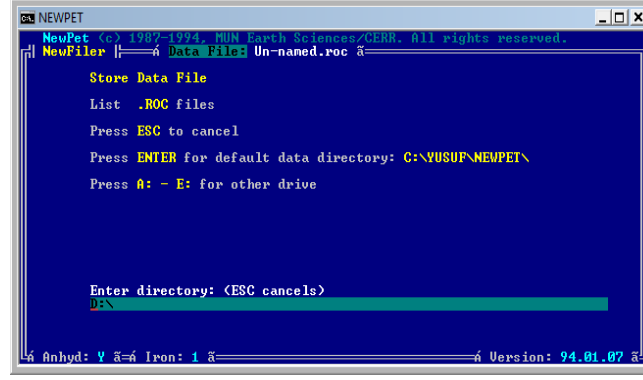
Şekil 15. Newpet Data Handling Module ekran görünümü.

Sonraki işlemde A’ dan F’ ye kadar klasörlerden biri seçilerek dosyayı kaydetme işlemi yürütülür (Şekil 16).



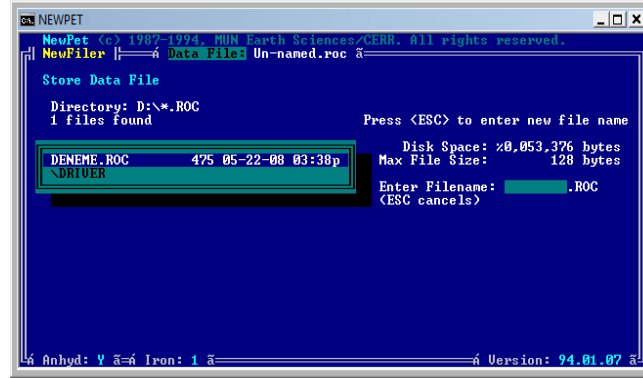
Şekil 16. Verilerin kaydedileceği dosya seçimi ekran görüntüsü.

Seçilen klasör adı direkt olarak yazılır ve ‘enter’ tuşu kullanılarak işleme devam edilir (Şekil 17).



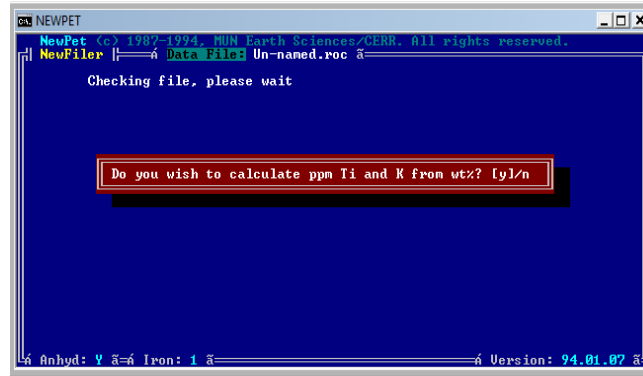
Şekil 17. Verileri kaydetmek için seçilmiş dosya ekranı görünümü.

‘Esc’ tuşu kullanılarak dosyaya istenilen isim verilerek ‘. ROC’ uzantılı bir dosya kaydedilir (Şekil 18).



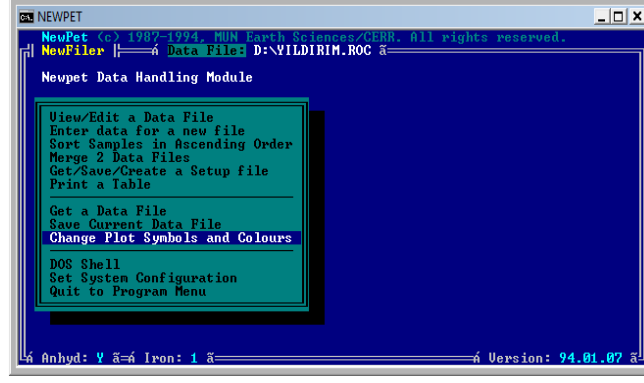
Şekil 18. Kaydetmek istenilen veri setine isim verme aşaması ekran görünümü.

Açılan ekranda ‘y’ yani evet seçeneği işaretlenerek işlem tamamlanır ve kaydetme işlemi sonlandırılır (Şekil19).



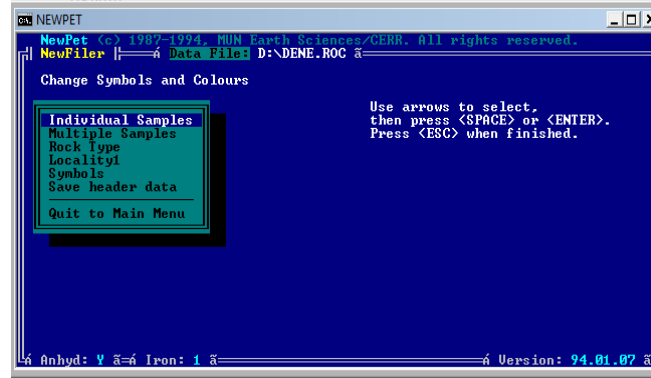
Şekil 19. Kontrol ekranı görünümü.

Newpet’e veri girişi işleminde dosyayı kaydettikten sonra ‘Esc’ tuşu ile geri dönülerek değişiklik yapılmak isteniyorsa değişiklik yapılacak satır tıklanır (Şekil 20).



Şekil 20. Örnekler için sembol ve renk değişikliği yapılmak istenen ekran görünümü.

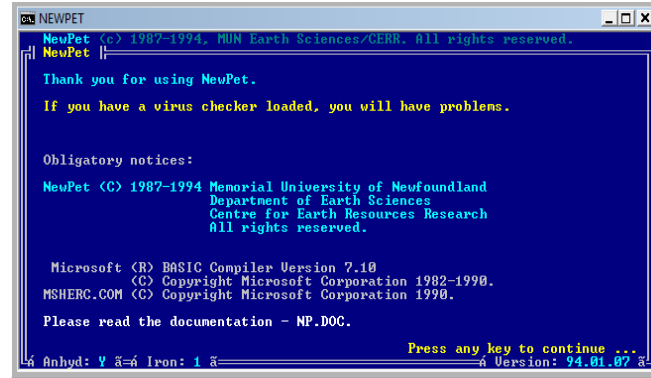
Aşağıdaki ekranda görüldüğü gibi değişiklik yapılmak istenen bilgiler üzerinde değişiklik yapılarak işlem kaydedilir ve sonlandırılır (Şekil 21).



Şekil 21. Değişiklik yapmak istenen bölümlerin sıralanmış ekran görünümü.

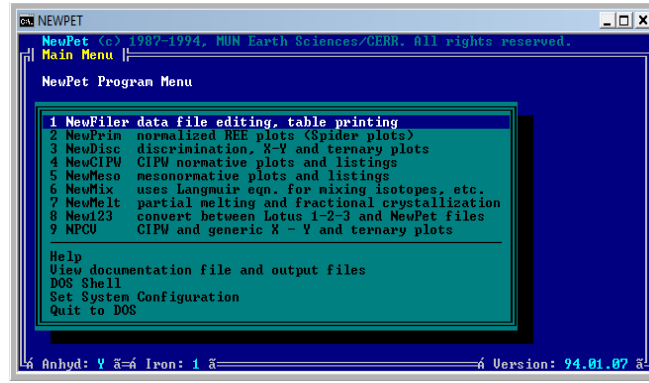
Newpet Programında Grafiklerin Hazırlanması

Grafiklerin hazırlanması için programın en başına dönülür ve mevcut dosyalara ulaşmak için sırasıyla aşağıdaki yollar izlenir (Şekil 22).



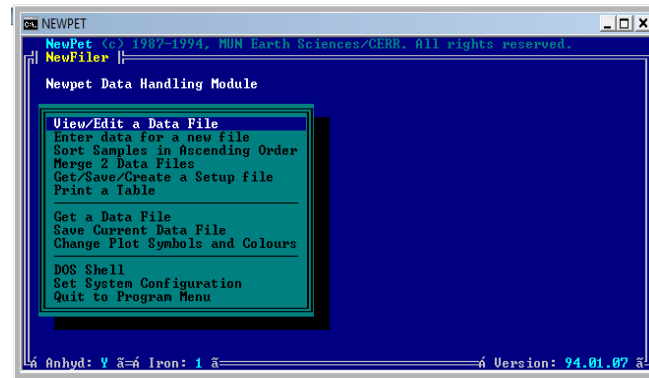
Şekil 22. Newpet programı açılış ekranı görünümü.

Önce 'enter' tuşuna kullanılarak program menu açılır ve sonra '1' numaralı seçenek işaretlenerek 'enter' tuşuyla devam edilir (Şekil 23).



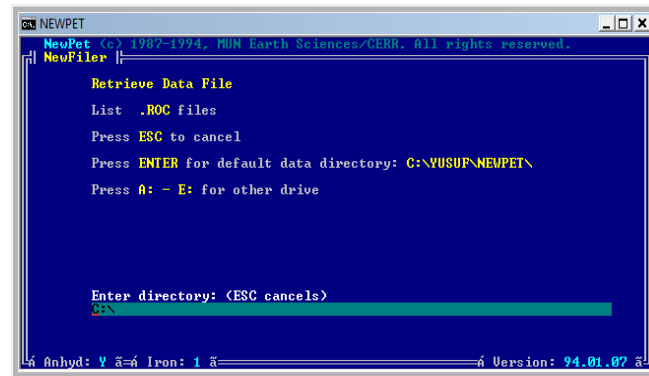
Şekil 23. Newpet Program Menüü.

Açılan ekranda ‘View/Edit a Data File’ sekmesi seçilerek yine ‘enter’ tuşu yardımıyla ilerlenir (Şekil 24).



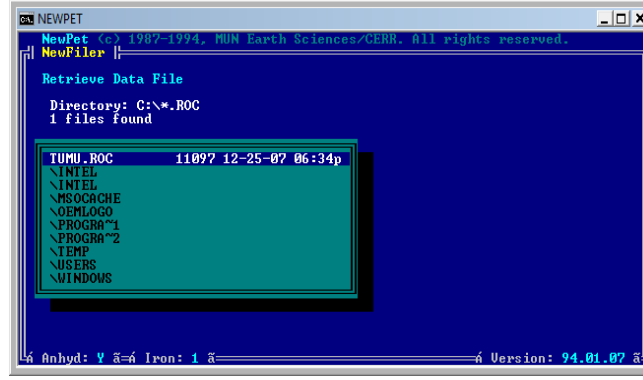
Şekil 24. Newpet Data Handling Module.

Kaydettiğimiz dosyayı çağırmak üzere yerini belirterek (örnek C:\) ‘enter’ tuşuna basılır (Şekil 25).



Şekil 25. Verilere ait kaydın arandığı dosya ekranı görünümü.

Yeni açılan ekranda çeşitli dosyalar ve içerisinde verilerimizi kaydettiğimiz dosya bulunmaktadır. Burada mevcut dosya adını seçerek (örnek TUMU. ROC) ‘enter’ tuşuyla devam edilir (Şekil 26).



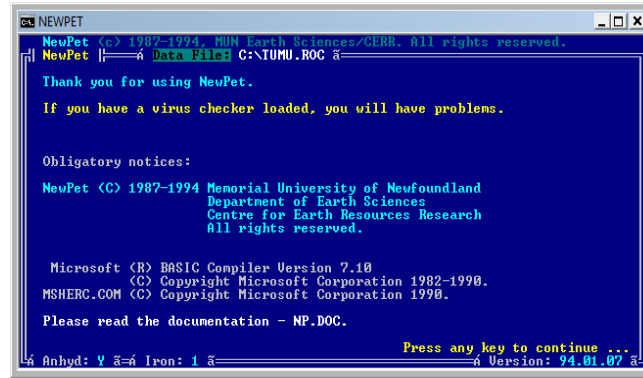
Şekil 26. Verilere ait bilgiler içeren örnek dosya seçiminin yapıldığı ekran görünümü.

Seçilen mevcut dosyadaki verilerin sıralandığı veri ekranı ortaya çıkarılır ve oksit değerleri ile numune sayısı görüntülenir (Şekil 27).

Sample	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO*	MnO
DS1-1	64.28	0.43	16.77	3.74	1.77	0.04
DS1-2	61.17	0.48	16.74	3.85	1.73	0.07
DS1-3	63.34	0.49	17.38	3.11	1.39	0.06
DS1-4	65.95	0.32	16.33	3.00	1.35	0.04
DS1-5	65.70	0.45	16.75	2.07	0.93	0.04
DS3-1	64.41	0.43	16.78	2.53	1.14	0.03
DS3-2	66.80	0.38	15.25	2.61	1.17	0.03
DS3-3	62.30	0.54	16.87	3.76	1.68	0.04
DS3-4	61.19	0.56	16.90	3.95	1.77	0.05
DS3-5	64.72	0.43	16.19	2.92	1.31	0.03
DS4-1	69.90	0.28	14.94	2.94	1.32	0.04
DS4-2	61.91	0.45	16.56	3.85	1.75	0.12
DS4-3	63.16	0.53	16.32	3.76	1.69	0.15
DS4-4	65.01	0.30	16.32	3.45	1.57	0.08
DS4-5	67.29	0.21	14.91	3.48	1.53	0.06
DS5-1	65.16	0.45	16.76	2.87	1.29	0.03
DS5-2	65.39	0.41	15.95	2.76	1.24	0.03
DS5-3	65.74	0.41	16.58	2.62	1.18	0.03
DS5-4	66.80	0.39	15.91	2.80	1.26	0.03
DS5-5	66.15	0.43	16.12	2.58	1.16	0.03

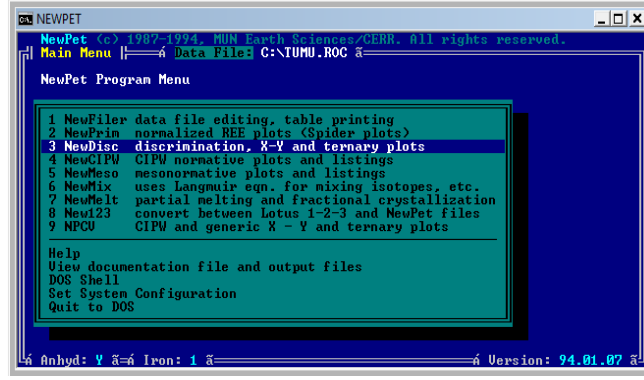
Şekil 27. Örneklere ait bilgilerin tablo şeklinde toplandığı ekran görünümü.

Veri ekranında sonra 'Esc' tuşu kullanılarak en başa dönülür ve 'enter' tuşu ile işleme devam edilir (Şekil 28).



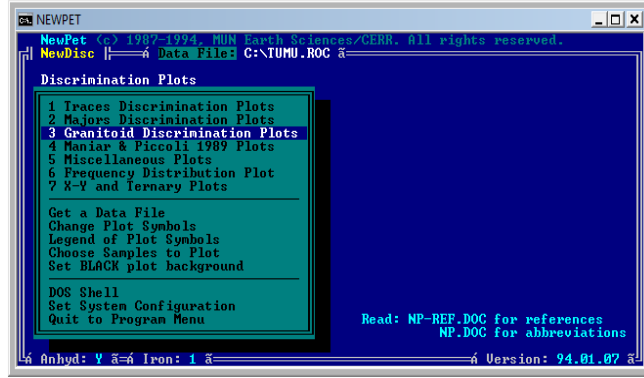
Şekil 28. Newpet Programı açılış ekranı görünümü.

Ekrana gelen görüntüde 3 numaralı 'NewDisc discrimination, X-Y and ternary plot' sekmesi seçilerek 'enter' tuşuna basılır (Şekil 29).



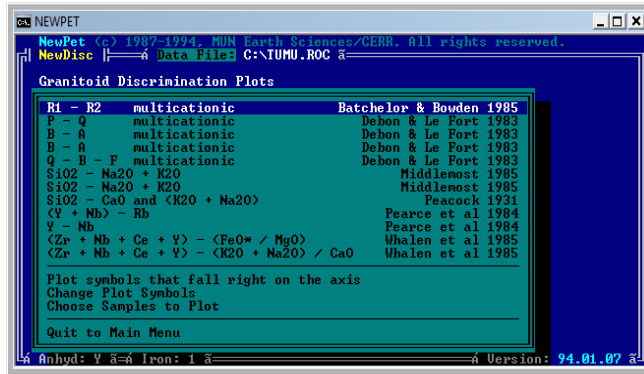
Şekil 29. Newpet Program Menüsi.

Bu görünümde çizilmek istenen grafik seçenekleri karşımıza çıkmaktadır. İz elementler, Granitoyid ve Maniar & Piccoli 1989 vb. gibi grafik seçenekleri sunulmuştur. Çizilmek istenen grafik türüne göre seçim yapılarak ‘enter’ tuşuyla ilerlenir (Şekil 30).



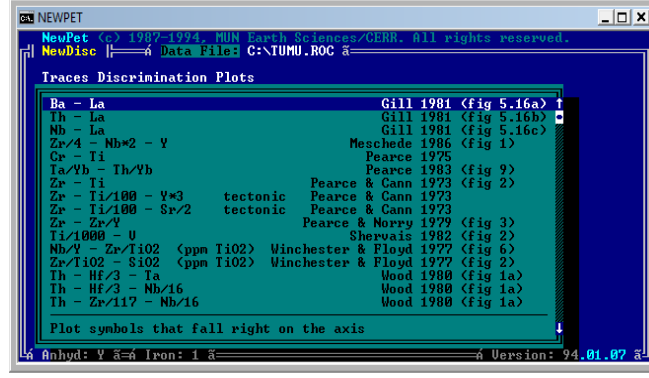
Şekil 30. Çizilebilecek grafik türlerinin sunulduğu ekran görünümü.

Örnek olarak seçilen ‘Granitoyid Discrimination Plots’ seçeneği sonrasında gelen ekran aşağıdaki gibidir (Şekil 31).



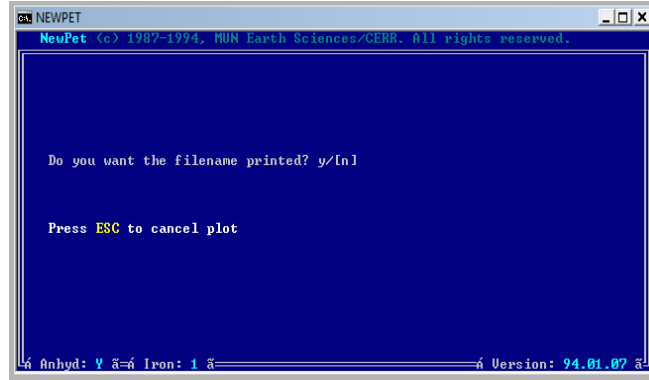
Şekil 31. Granitoyidler için çizilebilecek çeşitli faktör bağımlı grafiklerin sıralandığı ekran görünümü.

Aynı işlem başka bir örnek olan ‘Traces Discrimination Plots’ (İz Elementler) seçeneğinin üzerinde de yapıldığında aşağıdaki görüntü elde edilmektedir (Şekil 32).

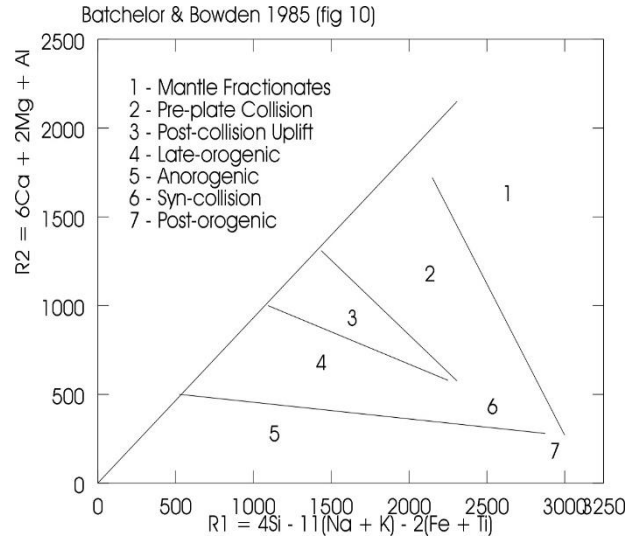


Şekil 32. İz elementler için çizilebilecek çeşitli faktör bağımlı grafiklerin sıralandığı ekran görünümü.

Son olarak açılan ekranda grafiğin çıkarılması için sorulan soruya ‘y’ yani evet cevabı verilerek grafik ortaya çıkarılır ve grafik çizim işlemi tamamlanmış olur (Şekil 33) (Şekil 34).



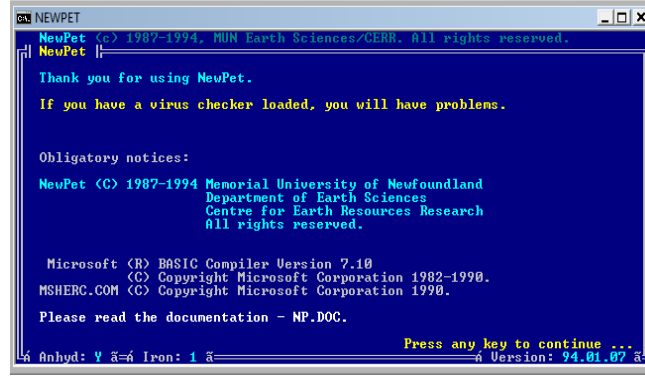
Şekil 33. Seçilen grafiğin çizilmesi için sorgu ekranı görünümü.



Şekil 34. Granitoidler için çizilmiş örnek bir grafik.

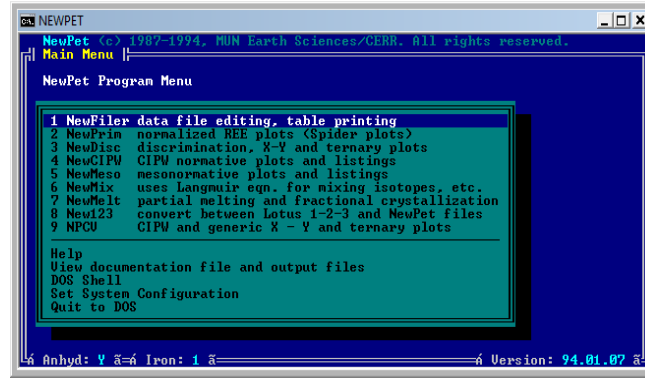
Harker Diyagramlarının Çizimi

Harker Diyagramı çizilirken yine Newpet programı çalıştırılır ve verilerin kayıtlı olduğu dosyayı bulmak için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılır (Şekil 35).



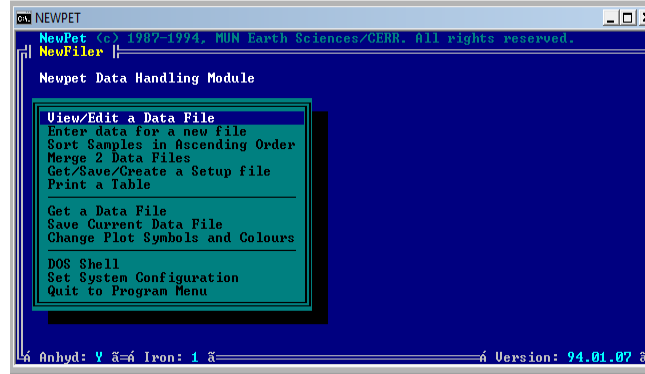
Şekil 35. Newpet Programı açılış ekranı görünümü.

Ekranda görüldüğü gibi ‘1’ numaralı başlık seçilerek ‘enter’ tuşuna basılır (Şekil 36).



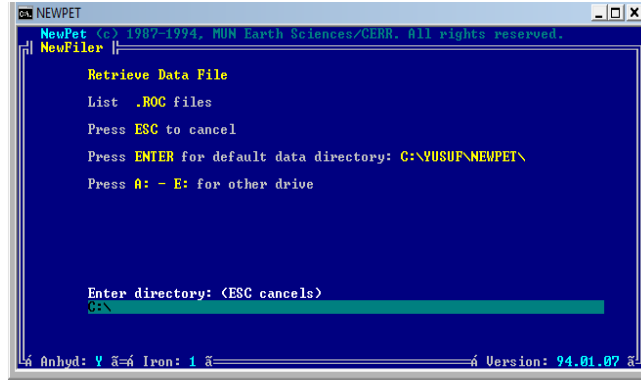
Şekil 36. Newpet Program Menüsü.

Bu bölümde de ‘View/Edit a Data File’ menüsü kullanılarak kaydedilmiş dosyanın seçileceği bölüme geçilir.



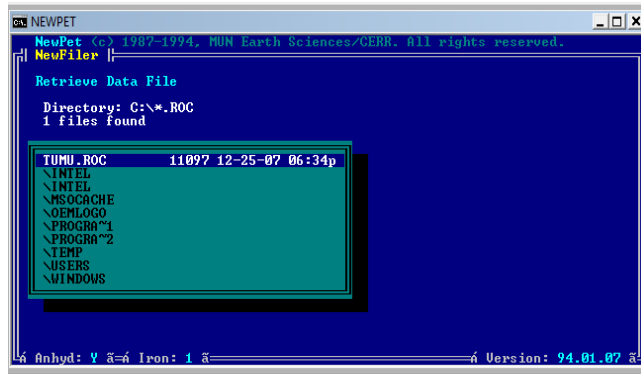
Şekil 37. Newpet Data Handling Module.

Verilerin kaydedildiği dosya adı yazılarak veri seti bulunur (örnek C:\) (Şekil 38).



Şekil 38. Verilere ait kaydın arandığı dosya ekranı görünümü.

İşlemin devamında ekranda veri dosyası bulunup işaretlenerek (örnek TUMU. ROC) işleme ‘enter’ tuşuyla ilerlenir (Şekil 39).



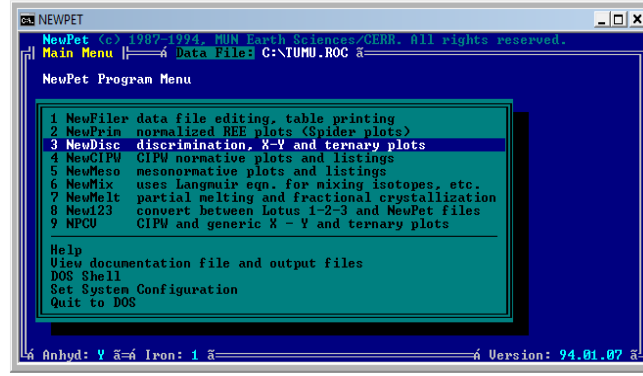
Şekil 39. Verilere ait bilgiler içeren örnek dosya seçiminin yapıldığı ekran görünümü.

Aşağıda görüldüğü gibi örnek dosyadaki veri seti ortaya çıkmaktadır. Bu dosyayı bulma işlemi tamamladıktan sonra iki defa ‘Esc’ tuşu kullanılarak başlangıç ekranına dönülür ve tekrar ‘enter’ tuşuna basılarak aşağıdaki aşamalar uygulanır (Şekil 40).

Sample	S102	F102	A1203	Fe203	FeO*	MnO
DS1-1	64.20	0.43	16.77	3.74	1.77	0.04
DS1-2	61.17	0.48	16.74	3.85	1.73	0.07
DS1-3	63.34	0.49	17.38	3.11	1.39	0.06
DS1-4	65.95	0.32	16.33	3.00	1.35	0.04
DS1-5	65.70	0.45	16.75	2.07	0.93	0.04
DS3-1	64.41	0.43	16.78	2.53	1.14	0.03
DS3-2	66.00	0.30	15.25	2.61	1.17	0.03
DS3-3	62.30	0.54	16.87	3.76	1.68	0.04
DS3-4	61.19	0.56	16.90	3.95	1.77	0.05
DS3-5	64.72	0.43	16.19	2.92	1.31	0.03
DS4-1	69.90	0.28	14.94	2.74	1.32	0.04
DS4-2	61.91	0.45	16.56	3.05	1.75	0.12
DS4-3	63.16	0.53	16.32	3.76	1.69	0.15
DS4-4	65.01	0.30	16.32	3.45	1.57	0.08
DS4-5	67.29	0.31	14.91	3.40	1.53	0.06
DS5-1	65.16	0.45	16.76	2.87	1.29	0.03
DS5-2	65.39	0.41	15.95	2.76	1.24	0.03
DS5-3	65.74	0.41	16.58	2.62	1.18	0.03
DS5-4	66.00	0.39	15.91	2.00	1.26	0.03
DS5-5	66.15	0.43	16.12	2.58	1.16	0.03

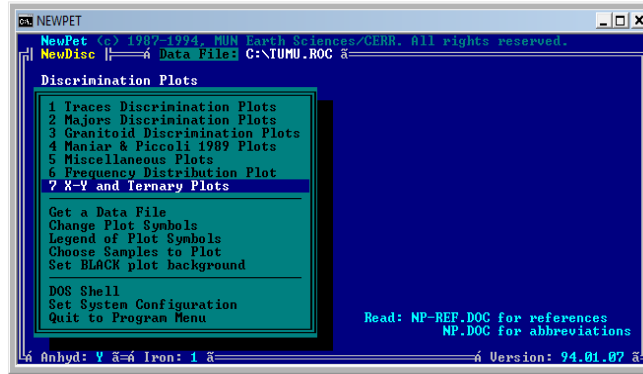
Şekil 40. Örneklere ait bilgilerin tablo şeklinde toplandığı ekran görünümü.

Açılan konumda ‘3’ numaralı sekme seçilerek ‘enter’ tuşuna basılır ve grafik çizmek için gerekli evreler sıralanır (Şekil 41).



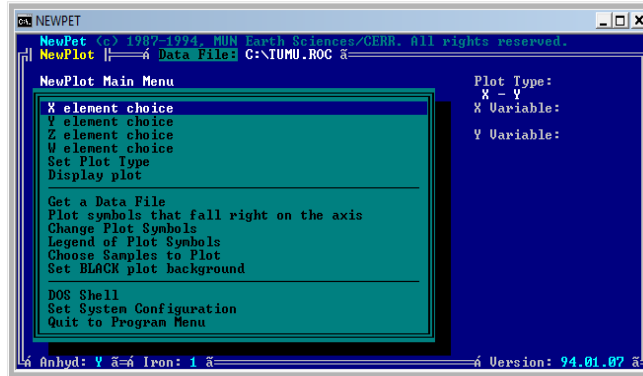
Şekil 41. Newpet Program Menüsü.

Burada da '7' numaralı sekme seçilerek 'X' ve 'Y' gibi değerler girilerek grafiği çizmek için hazırlanılır (Şekil 42).



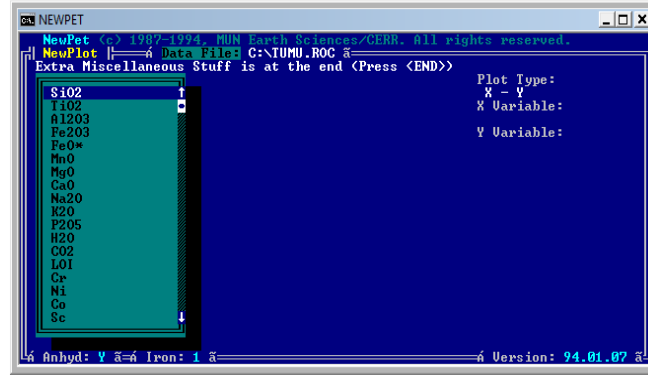
Şekil 42. Çizilebilecek grafik türlerinin sunulduğu ekran görünümü.

Ekranda görüldüğü gibi öncelikle bir 'X' elementi seçmek için bu sekme işaretlenir (Şekil 43).



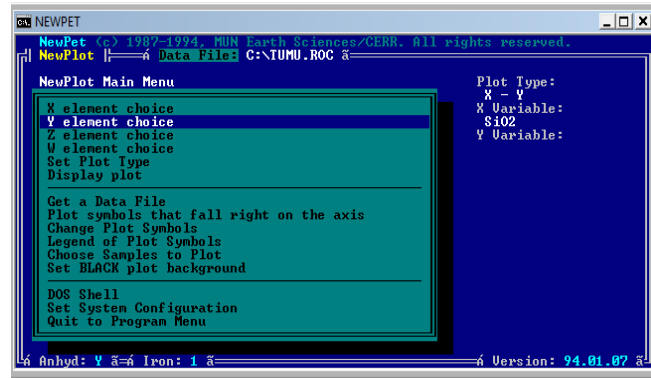
Şekil 43. Newplot Main Menü.

Daha sonra görüntüye gelen ekranda çeşitli elementler ve oksitler yer almaktadır. Çizmek istenilen grafikte görülmesi istenen element veya oksit seçimi yapılarak 'X' sembolüne bu seçenek aktarılır (örnek SiO₂) (Şekil 44).



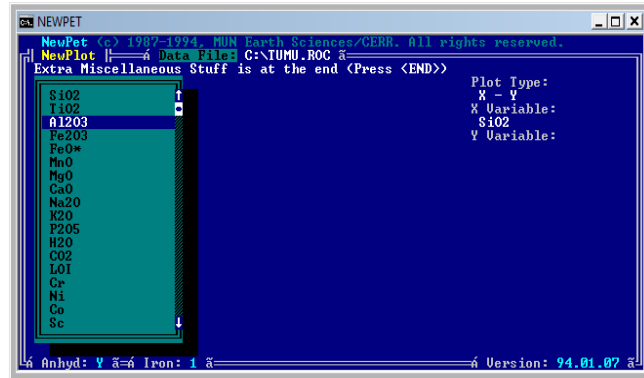
Şekil 44. Grafik görülmesi istenen oksit ya da elementlerin sıralandığı ekran görünümü.

İşlem devam ettirildiğinde bu defa da ‘Y’ sembolü için bir element ya da oksit atanması için bu sembol işaretlenir ve aynı işlem tekrarlanır (Şekil 45).



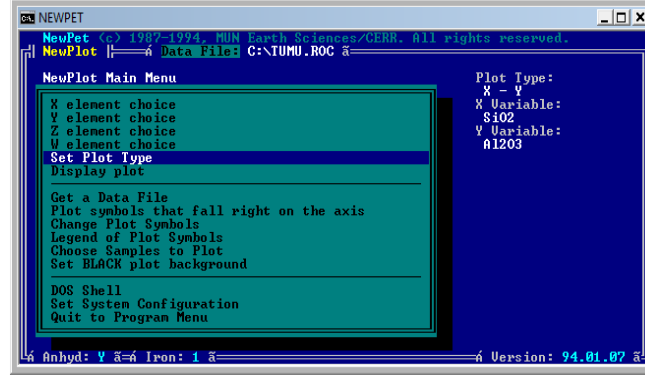
Şekil 45. Grafikte görülmesi istenen ikinci bir değer seçme işlemi ekran görünümü.

Aynı işlem burada da tekrarlanır ve ‘Y’ sembolü için bir oksit ya da element atanır (örnek Al_2O_3). Aynı zamanda bu ‘X ve Y’ değerleri eksenleri de ifade etmektedir (Şekil 46).



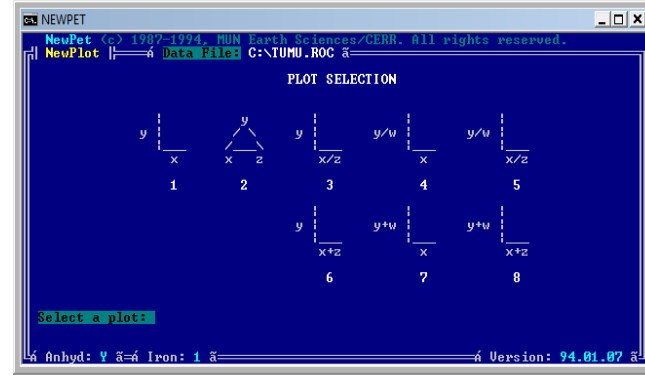
Şekil 46. Grafikte görülmesi istenen oksit ya da elementlerin sıralandığı ekran görünümü.

Sonraki aşamada çizilmek istenen grafik tipini seçmek için ‘Set Plot Type’ sekmesi işaretlenerek grafik tipleri görünümünün gelmesi sağlanır (Şekil 47).



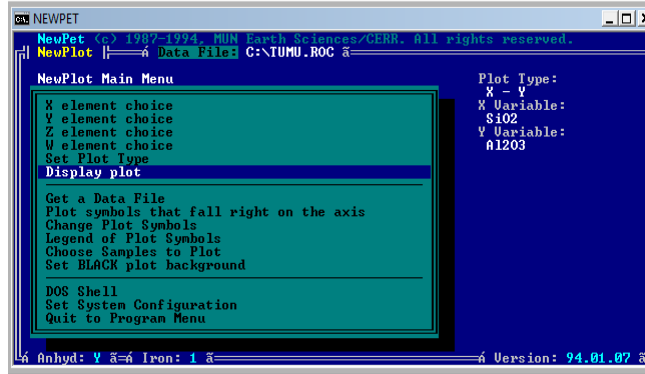
Şekil 47. Newpet Main Menü.

Şekilde de görüldüğü gibi çeşitli grafik tipleri sunulmuştur ve altlarında bulunan rakamlar kullanılarak seçme işlemi yapılır (örnek 1) (Şekil 48).



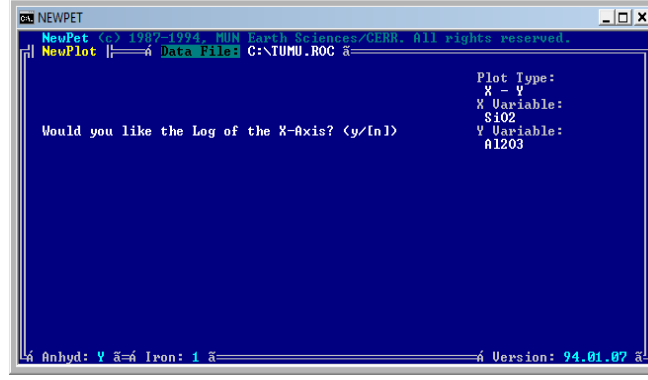
Şekil 48. Çizilebilecek grafik tiplerinin gösterildiği ekran görünümü.

Grafik tipi seçiminden sonra 'enter' tuşu kullanılarak açılan ekranda 'Display plot' seçeneği işaretlenerek bir soru ekranının açılması sağlanır (Şekil 49).



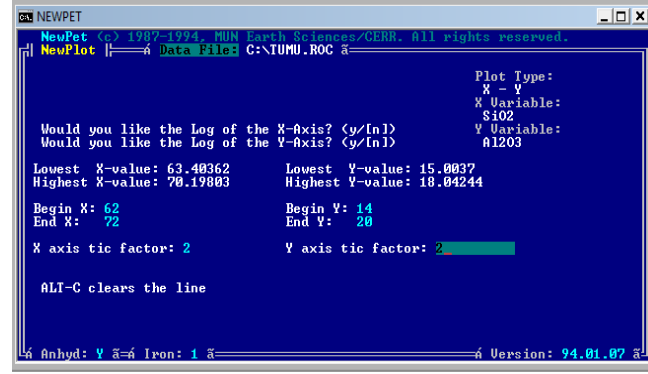
Şekil 49. Newpet Main Menü.

Açılan bu soru ekranında çizilmek istenen grafiğin logaritmik çizilip çizilmeyeceği sorulur ve çizilmek istenen grafik için seçim o yönde yapılır (örnek [n]) (Şekil 50).



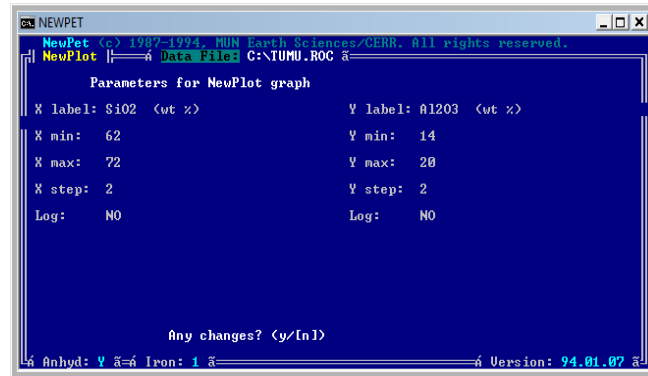
Şekil 50. Logaritmik grafik çizmek için açılan sorgu ekranı görünümü.

Örnekte olduğu gibi grafiğin logaritmik çizilmeyeceği belirtilerek aşağıdaki ekranın gelmesi sağlanır. Burada veri seti içinden maksimum ve minimum 'X, Y' değerleri otomatik olarak atanır. Daha sonra 'X ve Y' değerleri için uygun birer aralık faktörü yazılarak grafik eksenlerinin ne kadar aralıklarda bölünmek istendiği belirtilir (Şekil 51).



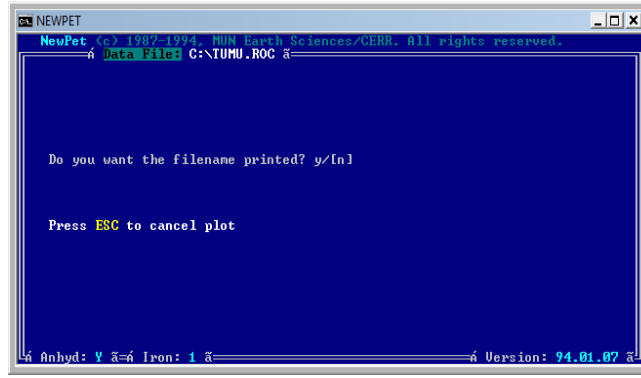
Şekil 51. Çizilmek istenen grafiğe ait değerlerin ve girilmesi gereken aralık değeri ekranı görünümü.

Bir sonraki aşamada grafik için kullanılan parametreler listelenerek ekrana yansıtılır ve herhangi bir değişiklik yapıp yapılmayacağı sorulur (örnek [n]) (Şekil 52).

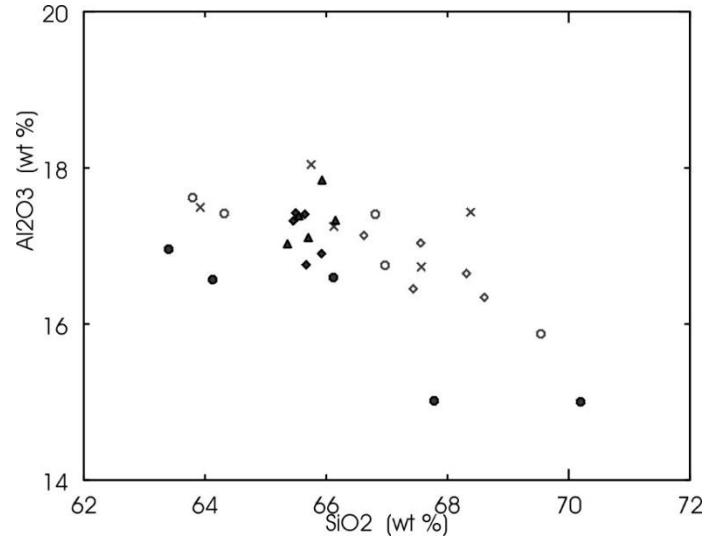


Şekil 52. Çizilmek istenen grafik için verilen parametrelerin ekran görünümü.

Bilgilerin doğru girildiği ve değişiklik yapılmayacağına emin olunup karar verildikten sonra açılan ekranda sorulan soruya evet diyerek grafik meydana çıkarılır (Şekil 53) (Şekil 54).



Şekil 53. Seçilen grafiğin çizilmesi için sorgu ekranı görünümü.

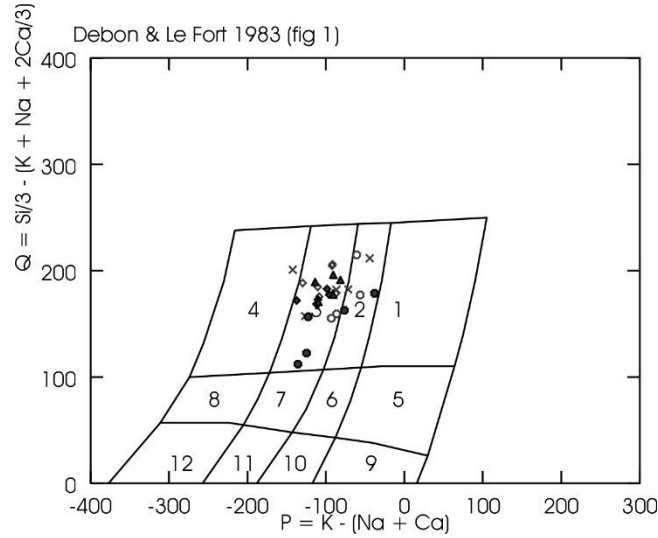


Şekil 54. Örnek olarak alınan ve sonuçta ortaya çıkan $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Harker Diyagramı.

Verilerin Değerlendirilmesi

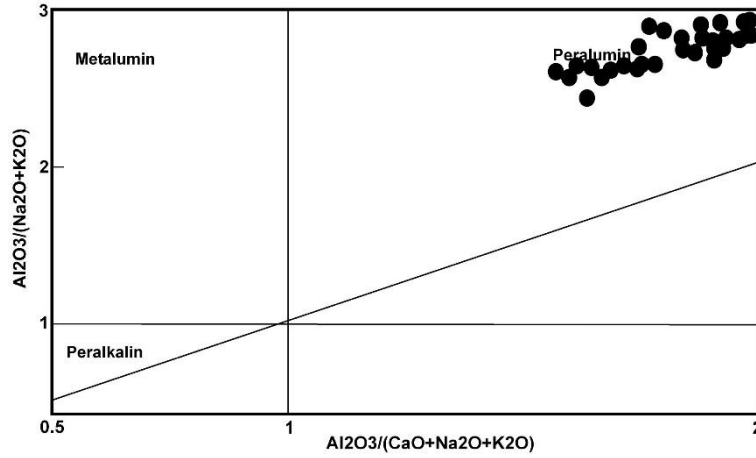
Gereken tüm girdilerin girilmesinin ardından verilerin program içerisindeki datalar doğrultusunda irdelenip değerlendirilmesi ile “.PIC” uzantılı grafikler elde edilir. Ardından bu formattaki grafikleri açabilen başka bir grafik işlem programlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun nedeni, programın ürettiği söz konusu formatın word ortamında çalışmamasıdır. Bu bağlamda programın ürettiği grafikler, bunları tanıyan bir diğer programda açılarak word ortamına uygun “.JPG” formatına çevrilir. Bu şekilde hazırlanan bazı grafikler ve yorumlamaları aşağıda verilmiştir.

Granitoidlerdeki kayaçların tiplerinin belirlenmesinde sıkça kullanılan diyagramlardan biri de Debon ve Lefort (1983) diyagramıdır. Örneklerin bu diyagramda değerlendirilmeleri sonucunda büyük çoğunluğu granodiyorit alanında yer alırlarken bir kısım örnekler adamellit ve tonalit alanına düşmüştür (Şekil 55).



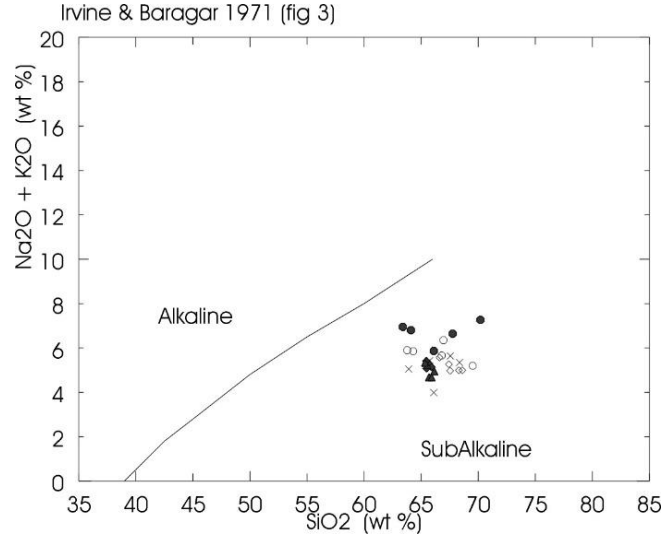
Şekil 55. Debon ve Lefort (1983) 'e göre derinlik kayaçlarını adlandırma diyagramı. 1. granit, 2. adamellit, 3. granodiyorit, 4. tonalit, 5. kuvarslı siyenit, 6. kuvarslı monzonit, 7. kuvarslı monzodiyorit, 8. kuvarslı diyorit, 9. siyenit, 10. monzonit, 11. monzogabro/monzodiyorit, 12. gabro/(diyorit-anortozit).

Granitoidlerde SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O ve Na_2O değerleri alümina doygunluğunun ve toplam alkalinitenin belirlenmesinde sıkça kullanılmaktadır. Buradan da magma tipi konusunda fikir edinilebilmektedir. Alümina doygunluğuna göre Maniar ve Piccoli (1989) tarafından önerilen uygulama diyagramında örneklerin hepsi peralumin alana düşmüştür (Şekil 56).



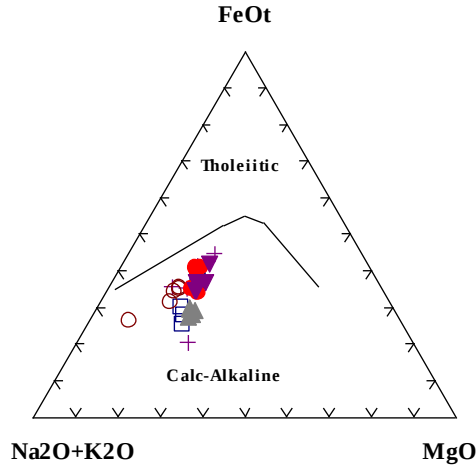
Şekil 56. Maniar ve Piccoli (1989) 'a göre örneklerin yeri.

Magma tipinin belirlenmesinde sıkça kullanılan diyagramlardan biri de toplam alkali-silika diyagramıdır (Irvine ve Baragar, 1971). Diyagramda örneklerin hepsi subalkalin alanda yer almışlardır (Şekil 57).



Şekil 57. Toplam alkali-silika diyagramı (Irvine ve Baragar, 1971).

Subalkalin karakterli kayaçların da kendi içerisinde ayrılabilirdiği AFM üçgen diyagramında (Irvine ve Baragar, 1971) örnekler çok net olarak kalkalkalen alanına düşmektedir (Şekil 58). Bunun anlamı, magma yerkabuğunun derinliklerinden yükselirken kabuk malzemesinden de alarak kirlenmeye uğramaktadır. Toleyitik alan ise magmanın kabuk kirlenmesine uğramadığını göstermektedir.



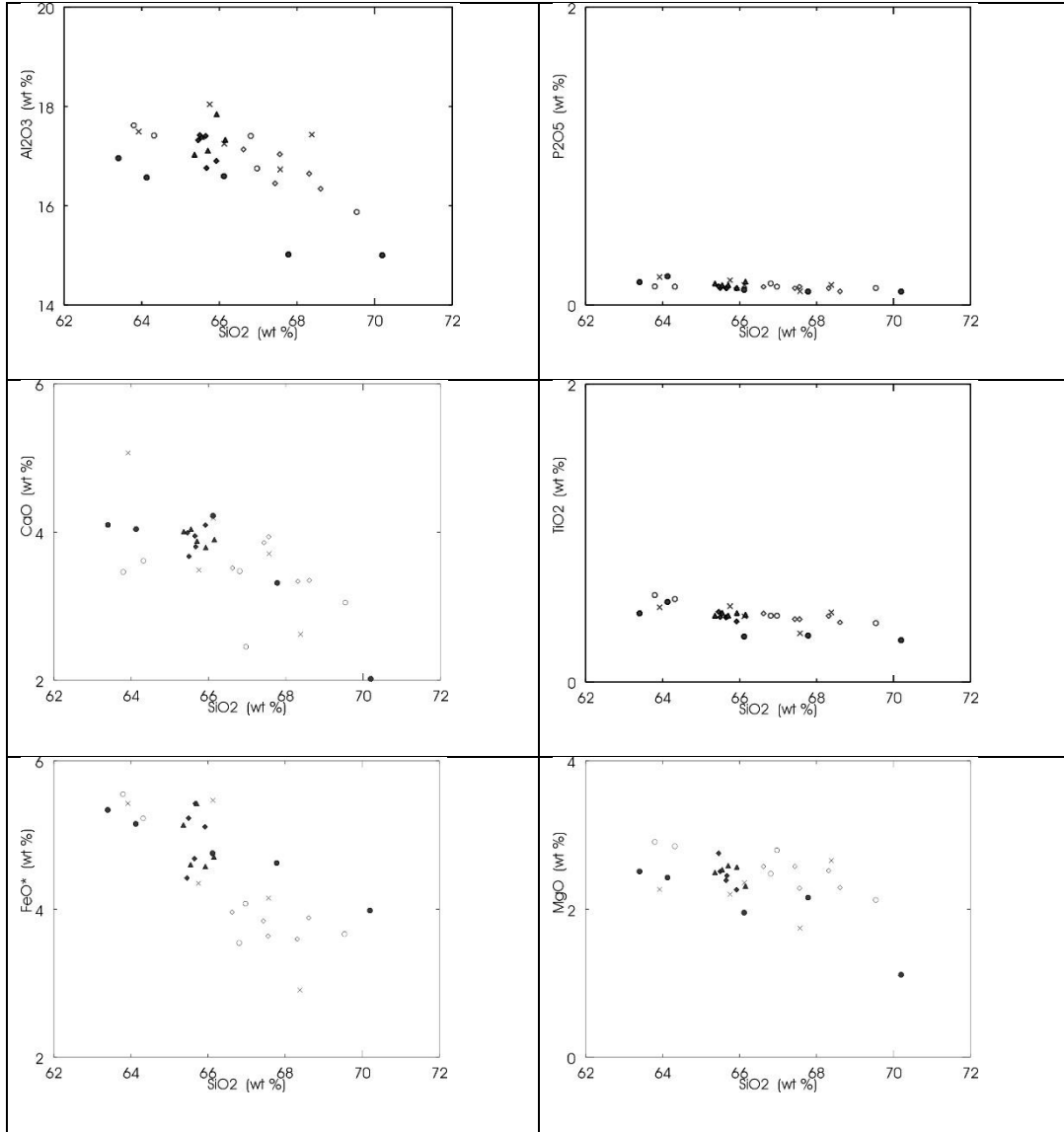
Şekil 58. AFM üçgen diyagramı (Irvine ve Baragar, 1971).

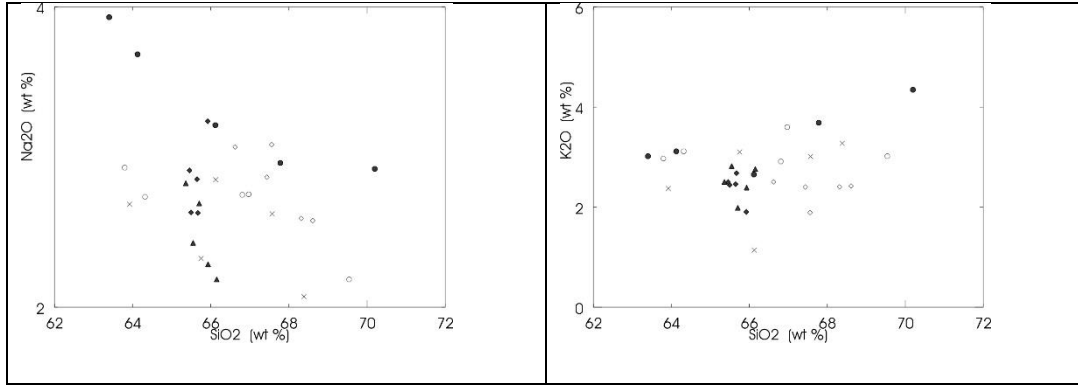
Ana oksitlerden SiO_2 'nin diğer oksitlere göre ilişkilerinin yer aldığı Harker Diyagramı Şekil 59' da görülmektedir. Bu diyagramda görüldüğü gibi SiO_2 'ye karşı Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO değerleri arasında negatif bir korelasyon gözlenirken, K_2O değerleri ile SiO_2 değerleri arasında pozitif bir korelasyon göze çarpmaktadır. Bu değişimler magmanın oluşumu esnasındaki fraksiyonel kristallenmeyi işaret etmektedir.

İz elementlere göre de Harker Diyagramları çizilebilmektedir. Bu bağlamda SiO_2 'ye karşı değerlendirilen elementlerden Y, Zr, Hf, Ga ve Sr değerleri arasında negatif bir korelasyon görülürken Ba, Rb ve Nb' de pozitif bir korelasyon söz konusudur (Şekil 60). Tıpkı ana oksitlerde olduğu gibi iz element ilişkilerinde de göze çarpan bu durum magmanın fraksiyonel kristalleşmesinin bir sonucudur.

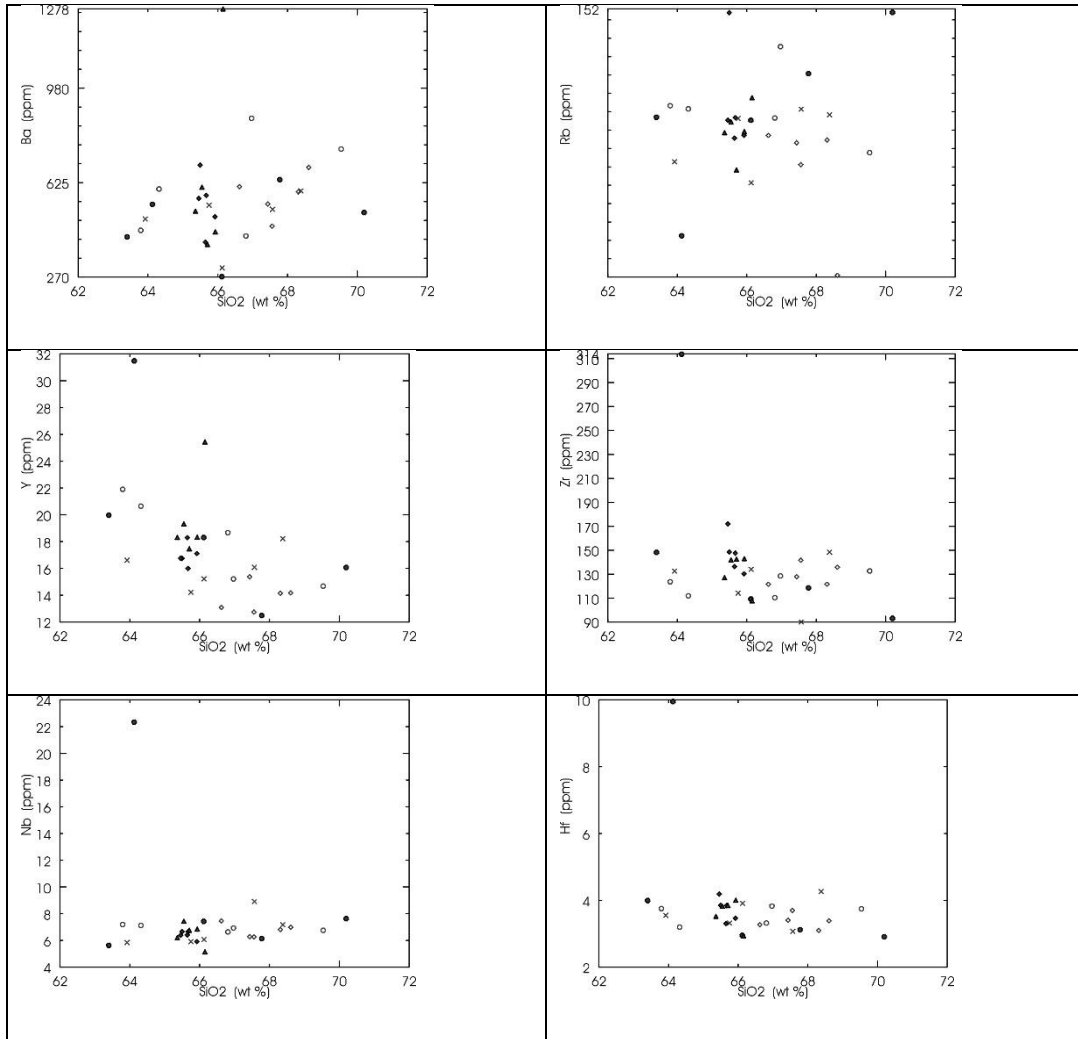
Nadir toprak elementlerin kondrite göre normalize edilen iz element diyagramı Şekil 61’de verilmiştir. Diyagram incelendiğinde hafif nadir toprak elementlerinde (LREE) belirgin bir zenginleşme gözlenirken, ağır nadir toprak elementlerinde ise (HREE) bir tüketilme söz konusudur. Ayrıca gözlenen negatif Eu anomalileri K-feldispat ve plajiyoklazın fraksiyonel kristallenmesini işaret etmektedir.

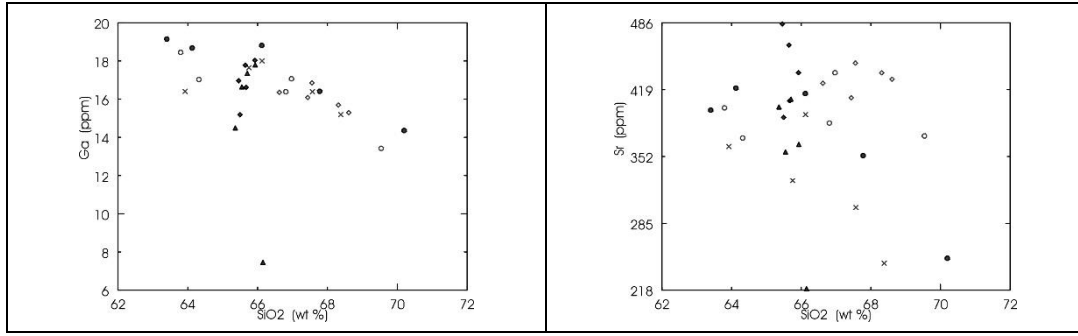
İlksel mantoya göre normalize edilen diyagram ise Şekil 62’de görülmektedir. Bu diyagram incelendiğinde göze çarpan unsurlar; geniş iyonlu litofil elementler (LIL) olarak bilinen Rb, Ba, K, U gibi elementlerde belirgin bir zenginleşme, REE’ lerde ise belirgin bir tüketilmenin varlığıdır. Göze çarpan bir diğer unsur da negatif Nb ve Ti anomalileridir.



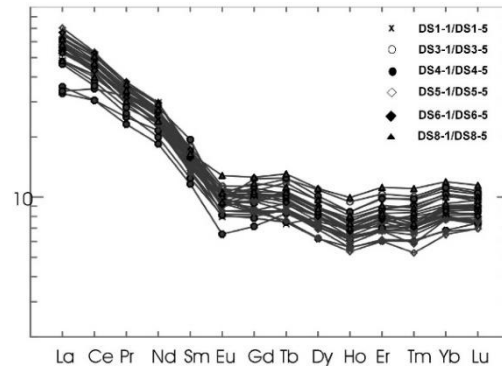


Şekil 59. SiO_2 ve diğer ana oksit değerlerinin ilişkileri.

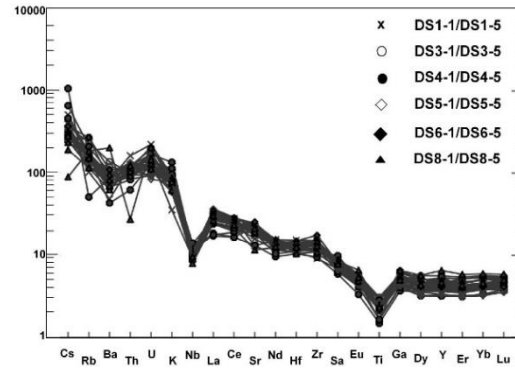




Şekil 60. SiO₂ ve iz element değerlerinin ilişkileri.



Şekil 61. Kondrite göre normalize edilmiş örneklere ait REE değerleri. (Kondrit değerleri Boynton (1984)' den alınmıştır).



Şekil 62. İlksel mantoya göre normalize edilmiş örneklere ait iz element değerleri. (İlksel manto değerleri Wood (1979)' dan alınmıştır).

Kaynakça

- Boynton, W.V. (1984). Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: P. Henderson (ed.), *Rare earth element geochemistry*, Elsevier, 63-114.
- Boztuğ, D. (1986). Granitoyidler. Erler, A., (Ed.), Jeokimya Ortamlar, *Türkiye Jeoloji Kurumu Yerbilimleri Eğitim Dizisi, Ertem Matbaacılık, Ankara*, s. 93-176.
- Boztuğ, D. (1989). Granitoyidler, *MTA Eğitim Serisi*, 30,c138 s., Ankara.
- Boztuğ, D. (2001). Granitoyidlerin Ana-Eser Element ve REE Jeokimyası Karakteristikleri, *Magmatik Petrojenez Lisansüstü Yaz Okulu, Akçakoca, Düzce. Editörler: Durmuş Boztuğ&Nazmi Otlu*.
- Batchelor, B. and Bowden, P. (1985). Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters, *Chemical Geology*, 48,43-55.
- Chappel, B.W. and White, (1974). A.J.R., Two Contrasting Granite Types, *Pacific Geology*, 8, 173-174.
- Chappell, B.J. and Stephens, W.E. (1988). Origin of infracrustal (I-type) granite magmas, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*, v.79, p.71-86.
- Collins, C. H., Lyne, P. M., Grange, J. M. (1989). Microbiological Methods, Butterworths & Co. Ltd., London, 410.
- Debon, F., and Le Fort, P. (1983). A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations, *Transactions Royal Society of Edinburg, Earth Sciences*, 73, 135-149.
- Irvine, T.N. and Baragar, W.R.A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks, *Can. J. Earth. Sci.*, 8, 523-543.
- Kuno, H. (1960). High-alumina basalts, *Journal of Petrology* 1,589-637.
- Loiselle, M.C. ve Wones, D.R. (1979). Characteristics of anorogenic granites: *Abstr. Geol. Soc. Am. Ann. Meeting 1979*, 539.
- Maniar, P.D. and Picolli, P.M. (1989). Tectonic discrimination of granitoids, *Geo. Soc. of Am. Bull.*, 101, 635-643.
- Mc Donald, G.A. and Katsura, T. (1964). Chemical composition of Hawaian lavas, *Jour, of Petrology* 5, 82-133.
- Rickwood, P. C. (1989). Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements, *Lithos*, 22, 247-263.
- Rollinson, H. R. (1993). Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman Scientific and Technical, *John Wiley and Sons, New York*, 352 p.
- Wilson, M. (1989). Igneous Petrogenesis, *Unwin Hyman, London*, 456 p. 58
- Wood, D.A. (1979). Variably-veined sub-oceanic upper mantle: Genetic significance for mid-ocean ridge basalts from geochemical evidence, *Geology*, 7, 499-503.

Doğa ve Mühendislik Bilimlerinde Güncel Tartışmalar

12

