



FEN BİLİMLERİ VE MATEMATİKTE ARAŞTIRMA VE DEĞERLENDİRMELER

MAYIS, 2021

CİLT I

EDİTÖRLER

DOÇ.DR. MEHMET YÜKSEL
DR. ONUR KARAMAN

YAZARLAR

SİNEM ÇOLAK
ALPER ÇETİNEL
BURAK KOÇAK
GÖKHAN MUTLU
DİDEM TETİK KÜÇÜKELÇİ

MUSTAFA BATUHAN KURT
ARZU CANSARAN
EMRE KARAOĞLAN
ÖZLEM ALPTEKİN
ÜMRAN ALAN
DUDU DEMİR

İmtiyaz Sahibi / Publisher • Yaşar Hız
Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • Eda Altunel
Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Gece Kitaplığı
Editörler / Editors • Doç. Dr. Mehmet YÜKSEL
Dr. Onur Karaman
Birinci Basım / First Edition • © Mayıs 2021
ISBN • 978-625-7411-82-0

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir.
Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir yolla
çoğaltılamaz.

The right to publish this book belongs to Gece Kitaplığı.
Citation can not be shown without the source, reproduced in any way
without permission.

Gece Kitaplığı / Gece Publishing
Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak Ümit Apt.
No: 22/A Çankaya / Ankara / TR
Telefon / Phone: +90 312 384 80 40
web: www.gecekitapligi.com
e-mail: gecekitapligi@gmail.com



Baskı & Cilt / Printing & Volume
Sertifika / Certificate No: 47083

**FEN BİLİMLERİ VE
MATEMATİKTE ARAŞTIRMA VE
DEĞERLENDİRMELER
Cilt I**

**EDİTÖR
DOÇ.DR. MEHMET YÜKSEL
DR. ONUR KARAMAN**

İÇİNDEKİLER

Bölüm 1

GAZ KROMATOGRASI ANALİZLERİNDE KULLANILAN
TÜREVLENDİRME UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Sinem ÇOLAK..... 1

Bölüm 2

YARIİLETKEN KUPROZ OKSİT (CU₂O): ÖZELLİKLERİ,
ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

Alper ÇETİNEL..... 19

Bölüm 3

HERBİSİT, İNSEKTİSİT VE FUNGİSİTLERİN TOPRAKTA
ÜREAZ AKTİVİTESİNE OLAN ETKİLERİNE GENEL BİR
BAKIŞ

Burak KOÇAK 43

BÖLÜM 4

KUANTUM GRAFLARI

Gökhan MUTLU 61

Bölüm 5

BAZI EĞRİSELLİK ÖLÇÜLERİNİN BAZI DOĞRUSAL
OLMAYAN REGRESYON MODELLERİNE UYGULANMASI

Didem TETİK KÜÇÜKELÇİ..... 79

Bölüm 6

FLEKSO BASKI SİSTEMİ ANA BİLEŞENLERİ VE
BASILABİLİRLİĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Mustafa Batuhan KURT..... 97

Bölüm 7

COVID 19 SALGINI EKSENİNDE İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ VE
TÜRKİYE

Arzu CANSARAN..... 115

Bölüm 8

İLAÇ ÖNCÜ BİLEŞİKLERİN SENTEZİNDE TRANSFERAZLARIN
KULLANIMLARINA YÖNELİK GÜNCEL ÇALIŞMALAR

Emre KARAOĞLAN & Özlem ALPTEKİN 139

Bölüm 9

ENZİMATİK ESMELEŞMENİN FARKLI BİTKİ ÖZÜTLERİ İLE
ENGELLENMESİ

Ümran ALAN & Dudu DEMİR..... 167

Bölüm 1

GAZ KROMATOGRASI ANALİZLERİNDE KULLANILAN TÜREVLENDİRME UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Sinem ÇOLAK¹

¹ Öğr. Gör. Dr. Sinem ÇOLAK, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Çaycuma Gıda ve Tarım MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Bölümü, Kimya Teknolojisi Programı, Zonguldak Türkiye, sinem.colak@beun.edu.tr, ORCID ID: 0000-0001-6731-327X

1.GİRİŞ

Analitik çalışmalarda, çoğu zaman analitin yapısı kullanılacak analitik yönteme uygun olmayabilir ya da elde edilen verilerin iyileştirilmesi gerekebilir. Analize daha uygun özelliklere sahip yeni bir bileşik oluşturmak için, analitin yapısının uygun reaktifler ile kimyasal olarak değiştirildiği süreç “türevlendirme”, oluşanrn ise “türev” olarak tanımlanmaktadır (Blau, 1979; Regis, 1998). Türevlendirme prosedürü, özellikle gaz kromatografisi (GC) analizleri için numune hazırlama işlemlerinin bir parçası olarak kullanılmaktadır. Bu alışma, GC analizleri için gerekli türevlendirme uygulamalarının, analit türüne göre avantaj ve dezavantajları içeren kapsamlı bir özetini sağlamaktadır.

2. GAZ KROMATOĞRAFİŐ İÇİN TREVLENDİRMEİNİN AMACI

Kromatografik tayinlerde, GC ile analiz edilmesi istenen numuneler uçucu olmak zorundadır. Zayıf uçuculuğa ve termal kararlılığa sahip veya enjektörde adsorbe edilebilen bileşikler, tekrarlanamayan yanıt değişkenleri (kromatogramdaki pik alanları, yükseklikleri ve şekilleri) sergilemektedir. GC analizlerinde türevlendirme başlıca sebepleri aşağıda verilmiştir (Knapp, 1979; Blau ve King, 1979; Kühnel vd., 2007; Soni, 2016);

- Uygun uçuculuk sağlamak.
- Isıl kararlılığı arttırmak.
- Polar örneklerin kolon yüzeyinin i duvarına tutulmasını engellemek.
- Pikleri iyileştirmek.
- Karışan pikleri yeniden düzenlemek.
- Kalitatif ve kantitatif tayin limit değerlerini düşürmek için hassasiyeti arttırmak.

Türevlendirme uygulamalarında analitin uçuculuğunu arttırmak için, türevlendirme reaktifleri O, S, N ve P fonksiyonel gruplarındaki mevcut hidrojenler ile reaksiyona girerek polar olan fonksiyonel grupları maskelerler. Polar numuneler aynı zamanda kolon duvarlarının ve dolgu maddesinin aktif yüzeylerine adsorbe olma eğilimindedir (Zaikin ve Halket, 2003; Zenkevich 2009). Bu adsorpsiyonun azaltılması da türevlendirme yoluyla gerçekleştirilmektedir.

3. GAZ KROMATOĞRAFİSİ İÇİN KULLANILAN TÜREVLENDİRME ÇEŞİTLERİ

GC analizleri için kullanılacak türevlendirme reaksiyonlarının belirli koşulları sağlaması gerekmektedir. Bu koşullar aşağıda verilmiştir (Blau, 1979; Regis, 1998; Zenkevich, 2009; Orata, 2012; Isoherranen ve Stefan, 2000; Klette vd., 2005; Soni, 2016);

- Reaksiyon hızlı olmalı ve minimum yan ürün oluşmalıdır.
- Reaktifin fazlası kolayca uzaklaştırılabilmelidir.
- Reaksiyon kantitatif olmalıdır.
- Kullanılan reaktif % 95'ten fazla türev üretebilmelidir.

Reaksiyon sırasında numune kaybı olmamalıdır.

- GC kolonu ile etkileşime girmeyecek bir türev üretilmelidir.
- Oluşan türev kararlı olmalıdır.
- Türevlendirme reaktifi ve türevlendirme sırasında oluşan ara ürünler dedektörde tespit edilebilir olmamalı veya analitten farklı olmalıdır.
- Reaktif mümkünse toksik olmamalıdır.
- Prosedür otomasyona uyurlanabilir olmalıdır.

Türevlendirme reaksiyonlarında ana hedef $-OH$, $-COOH$, $=NH$, $-NH_2$, $-SH$ ve diğer fonksiyonel grupları içeren bileşiklerin polaritelerinin azaltılması ya da maskelenmesidir (Chang-Yu vd., 2005; Regis, 1998). Bunun için alkilleme, açilleme, silileme ve kiral olmak üzere dört türevlendirme reaksiyonu kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlar ile, organik asitler, amidler, poli hidroksi bileşikler, amino asitler gibi oldukça polar numunelerin uçuculuğu artırılarak GC analizine uygun hale getirilmektedir. Elektron yakalama dedektörleri (ECD) için ise saptanabilirliği arttırmak için analite halojen eklenmektedir.

3.1 Alkilleme

Alkilleme reaksiyonlarında alkil grubu ile aktif hidrojenler yer değiştirerek molekülün polaritesi azaltılmaktadır. Bu türevlerin hazırlanmasında kullanılan temel reaksiyon nükleofilik yer değiştirmedir. Genellikle karboksilik asit ve fenoller gibi asidik hidrojenler içeren bileşiklerin türevlendirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca eterler, tiyoeterler ve tiyoesterler, N-alkilaminler, amidler ve sülfonamidler için de kullanılmaktadır (Danielson, 2000).

Ester oluşturma prosesi; $\text{RCOOH} + \text{PhCH}_2\text{X} \rightarrow \text{RCOOCH}_2\text{Ph} + \text{HX}$
(X:halojen R:alkil grubu)

Asit ve alkolün ester oluşturmak için girdiği reaksiyonda katalizör olarak genellikle hidroklorik asit veya tiyonil klorür gibi bir inorganik asit tavsiye edilmektedir (Zenkevich, 2009). Oluşan alkil esterler mükemmel kararlılığa sahip olup, kolay izolasyonu ve gerektiğinde uzun süre muhafaza edilebilme gibi özellikleriyle de avantajlar sunmaktadır (Regis, 1998).

Alkilleme Reaktifleri

Alkilleme reaktifleri, esterleri, eterleri ve amitleri oluşturmak için tek başına kullanılabilirdiği gibi açılma veya silileme reaktifleri ile birlikte de kullanılabilir. Kuvvetli asidik ortamdan kuvvetli bazik ortama değişen reaksiyon koşullarının tümünde kararlı türevler oluştururlar ancak kullanılan reaktifler toksiktir (Orata, 2012). Tablo 1’de dimetilformamid (DMF), tetrabutilamoniyum hidroksit (TBH), metanol veya etanol içinde bor triflorür (BF₃), pentaflorobenzil bromür (PFBBR), pentaflorobenzil hidroksilamin hidroklorür (PFBHA) ve benzilbromür (BBR) alkilleme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Orata, 2012; Lin vd., 2008; Regis, 1999; Christie, 1993; Lough, 1964).

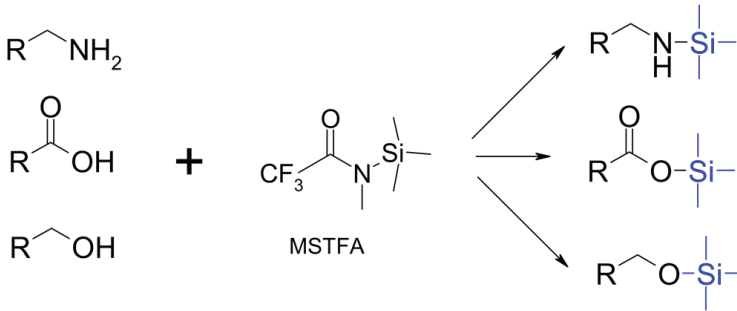
Tablo 1. Alkilleme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları

Reaktif	Genel Özellikleri	
DMF	Avantaj	-Karboksilik asitler, fenoller ve tiyoller ile hızlı reaksiyon verir. -Ana reaksiyon ürünü dialkil asetaller olduğu için türevin izolasyonu gerekli değildir ve reaksiyon karışımı doğrudan GC’ye enjekte edilebilir. -Literatürde yer almayan yeni bir yöntem belirlerken ilk tercih olarak kullanılabilir. -Çözündüğü an hızlıca türev oluşturur.
	Dezavantaj	-Hidroksil grupları kolay metillenmez. -N, N-dimetilformamid dimetil asetaller neme duyarlı olduğundan dikkat edilmeli.
TBH	Avantaj	-Genellikle düşük molekül ağırlıklı asitler ve aminler için kullanılır. -Butil esterler kolonda daha uzun tutulma zamanı sağlar. -Biyolojik sıvı numuneleri ve termal olarak kararlı yağ asitlerinin analizi için uygun.
	Dezavantaj	-Biyolojik sıvı veya doku numuneleri, türevlendirme öncesi toluen ile ekstrakte edilir.

BF ₃	Avantaj	-Esterleri oluşturmak için uygun ve ucuz bir yöntem. -Yaygın olarak metil (butil) esteri oluşturulmaktadır.
	Dezavantaj	-Atmosferik oksijen, metanol ile reaksiyona girerek floroboron oluşturur ve bu kararsızlığa sebep olur. Bir kaç aylık kullanımdan sonra daima buzdolabında saklanmalıdır. -Siklopropan, yağ asitlerinde halkaları parçalayarak konjuge çift bağların cis-trans izomerizasyonuna neden olabilir. -Antioksidan bileşiği, butillenmiş hidrokstolün (BHT) ile reaksiyona girerek kromatogramlarda sahte pikler oluşturabilir.
PFBBr PFBHA	Avantaj	-Fenolleri, tiyolleri ve karboksilik asitleri esterleştirmek için kullanılır.
BBr	Avantaj	-Asidin alkil kısmıyla reaksiyona girer, analitin uçuculuğunu artırır.

3.2 Sililleme

Sililleme reaksiyonları ile uçucu olmayan polar bileşikler, uçucu ve termal kararlılığa sahip türevlere dönüştürülmektedir. Reaksiyonda SH, OH ve NH gibi gruplar üzerinde bulunan aktif hidrojenler, TMS (trimetilsilil grubu) ile yer değiştirir. Nükleofilik saldırı yoluyla gerçekleşen reaksiyonda ayrılan grup ne kadar iyi olursa, reaksiyon verimi de o kadar iyi olmaktadır (Knapp, 1979; Kühnel vd., 2007). N-metil-N (trimetilsilil) trifloroasetamid (MSTFA) sililleme reaktifi olarak kullanıldığı reaksiyon Şekil 1’de verilmiştir (Villas-Bôas vd., 2011).



Şekil 1. Metabolitlerin trimetilsilil türevleri kullanılarak türevlendirilmesinin genel şeması (Villas-Bôas vd., 2011)

Sililleme reaktifleri önce su ve alkollerle reaksiyona girmektedir. Bu yüzden türevlendirme işleminde hem numunenin hem de çözücülerin kuru olması oldukça önemlidir. Sililleme reaktifleri de genellikle neme karşı duyarlı olduğundan ağız sıkıca kapatılmış kaplarda saklanmalıdır (Sobolevsky vd., 2003).

Kullanılan çözücülerin saflık derecesi türevlendirme işleminde önemlidir. Çünkü çözücünün saflık derecesi ne kadar yüksek olursa aşırı

yoğun pik oluşumu da o kadar azalır. Çözücünün az miktardaki kullanımı çözücüye ait büyük pik oluşumunu engelleyen başka bir faktördür. Sililleme prosedüründe en yaygın olarak kullanılan çözücü piridindir. Organik baz olan piridin, kromatogramda pik oluştursa da reaksiyon ortamındaki en önemli görevi asiti uzaklaştırmaktır.

Bazı sililleme reaktifleri, çözücü ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Numunenin reaktif içinde kolayca çözünmesi genellikle türevlendirme işleminin tamamlandığının bir işaretidir. Buna karşın türevlendirme işleminde birçok reaktif için karışımın ısıtılması da gerekebilir. Bu süreçte türevin bozulmasını engellemek için ısıtma işleminde yaklaşık 10-15 dakika süreyle 60 °C'yi geçmeyen bir sıcaklık kullanılmalıdır. Ancak bazı türevleri oluşturmak için uzun süreli ısıtma da gerekebilmektedir (Orata, 2012).

Fonksiyonel grupların sililleme reaksiyonu kolaylığı; alkol> fenol> karboksil> amin> amid / hidroksil şeklinde sıralanmaktadır. Alkoller için ise; birincil> ikincil> üçüncül şeklinde sıralanmaktadır (Regis, 1999). Sabit fazda aktif hidrojen içeren kolonlarda sililleme reaktifleri türevlendirme reaksiyonu verebileceğinden, reaktifin kolona verilmemesine dikkat edilmelidir. Örneğin, carbowax ve serbest yağ asidi fazları içeren kolon örnekleri sililleme reaktifleri ile uyumlu değildir (Regis, 1999; Orata, 2012).

Sililleme Reaktifleri

Sililleme reaktifleri, hem alkoller hem de asitlerle reaksiyona girerek sırasıyla trimetilsilil eterleri ve trimetilsilil esterleri oluşturmaktadır. Sililleme reaktiflerinin çoğu bir çok dedektör ile uyumludur, ancak aşırı kullanılırlarsa alev iyonizasyon (FID) dedektöründe zorluklara neden olabilirler (Sobolevsky vd., 2003). Çözücü ve katalizör, sililleme reaktiflerinin etkinliğini etkilemektedir. Örneğin, katalizör olarak kullanılan trimetilklorosilan veya çözücü olarak kullanılan piridin reaktifin reaktivitesini artırmaktadır.

Oluşan silil türevleri uçucudur ve çoğunlukla kolonda kolayca ayrılabilir (Scott, 2003). Türevlere daha fazla hidrolitik kararlılık kazandırmak için, trimetilsilil grubu yerine t-butildimetilsilil grubu ekleyerek oluşturulan reaktifler de geliştirilmiştir. Örneğin, t-butildimetilsilil türevleri, sadece hidrolize karşı kararlılığı iyileştirmekle kalmaz aynı zamanda GC/MS uygulamalarında karakteristik parçalanma ürünlerinin oluşumuna da sebep olur. Ayrıca trimetilsilil ve t-butildimetilsilil türevlerinin çoğu mükemmel termal kararlılığa sahip olup, çeşitli enjeksiyon ve kolon koşullarına da uyum sağlamaktadır (Pierce 2004).

Tablo 2’de bis (trimetilsilil)-asetamid (BSA), bis (trimetilsilil) trifloroasetamid (BSTFA), N-metil-trimetilsililtrifloro asetamid (MSTFA), heksametildisilzan (HMDS), trimetilklorosilan (TMCS), trimetilsilimidazol (TMSI), trimetilsilildietilamin (TMS-DEA) ve N-metil-N-t-butildimetilsilil trifloroasetamid (MTBSTFA) silileme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Saraji ve Mirmahdieh, 2009; Gerhke, 1968; Regis, 1998; Orata, 2012).

Tablo 2. Silileme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları

Reaktif	Genel Özellikleri	
BSA	Avantaj	-Yaygın olarak kullanılan ilk silileme reaktifidir. -Organik asitlerle hızla reaksiyona girer. -Asetamid iyi ayrılabilen bir grup olduğundan güçlü reaktiftir. -Çoğu organik fonksiyonel grupla oldukça kararlı trimetilsilil türevleri oluşturur. -Reaktifin az miktarı yüksek verim sağlar. -Reaksiyon oda sıcaklığında kısa sürer.
	Dezavantaj	-Kararlı yan ürünler oluşur. -Yan ürün olan TMS-asetamid bazen diğer uçucu türevler ile örtüşen pikler verir. -BSA karışımları oksitlenerek FID dedektörlerini kirletebilecek silikon dioksit oluşturur.
BSTFA	Avantaj	-Organik asitlerle hızla reaksiyona girer. -Trifloroasetamid, asetamiden daha hızlı ayrıldığından, reaksiyon BSA’ dan daha hızlıdır ve daha yüksek verim sağlar. -Kararlı ürün düşük dedektör gürültüsü oluşturur. -Trimetilklorosilan (TMCS) sekonder alkoller ve aminlerde engellenmiş fonksiyonel grupların reaksiyonlarını katalize eder. -Kendisi çözücü olarak davranabilir. -Yanma ürünü silikon triflorür dedektörü kirletmez.
	Dezavantaj	-BSTFA ve yan ürünlerinin yüksek uçuculuğa sahip olması az da olsa interferansa ve elüent piklerinin erken ayrılmasına neden olur. -Numune su ile temas ettirilmemeli.
MSTFA	Avantaj	-Trimetilsilil asetamidlerin en uçucu olanıdır. -Uçucu eser madde çalışmalarında, reaktif ve türev piklerinin yakın olduğu durumlarda seçilecek en uygun reaktiftir.
	Dezavantaj	-Bazen 16 saate kadar ısıtma işlemi gerektirebilir. -Ketonlar, %15-20 enol trimetilsilil esterler oluşturabilir ve bu esterler, önce metoksim oluşturularak elimine edilebilir.
HMDS	Avantaj	-Karbonhidratlar için çok uygun. -Piridin ve trifloroasetik asit ile birlikte kullanılabilir.
	Dezavantaj	-Simetriye sahip olduğu için zayıf donördür. -Sadece kolayca silillenmiş -OH gruplarına saldırır.
TMCS	Dezavantaj	-Zayıf donördür, yaygın olarak kullanılmaz -Asidik yan ürün olarak hidroklorik asit üretir.
TMSI	Avantaj	-Zayıf donör değildir. -Hidroksillerle kolayca reaksiyona girer. -Üretilen türevler ECD analizine uygundur.

	Dezavantaj	-Seçicidir, alkoller ve fenollerle reaksiyona girerken aminler gibi azot içeren gruplar ile reaksiyona girmez.
TMS-DEA	Avantaj	-Amino asitlerin, antibiyotiklerin, üre formaldehit karışımlarının, steroidlerin ve karboksilik asitlerin türevlendirilmesi için kullanılır. -TMS türevlerinin ve reaktiflerinin hidrolizi sonucu oldukça inert ve numune ile yan ürün üretmeyen heksametildisiloksan oluşur.
	Dezavantaj	-Yüksek uçuculuğu nedeniyle, çözücü veya reaktif ile elüe edilir.
MTBSTFA	Avantaj	-Aktif hidrojeni t-BDMS grubu ile yer değiştirir. -Çözünme işlemi sonrası reaksiyon tamamlanır. -t-BDMS türevleri hidrolize karşı daha dirençlidir ve TMS türevlerinden 10.000 kat daha kararlıdır -Hedefleri sülfonik ve fosforik fonksiyonel gruplarıdır. -Kolay yorumlanabilir kütle spektrumları ile GC/MS için uygundur.

3.3 Açılme

Açılme reaksiyonları ile amino, hidroksil ve tiyol gruplarının polaritesi azaltılmaktadır. Bu reaksiyonlarda aktif hidrojenler (-OH, -SH ve -NH) içeren bileşikler, açıl anhidrit, açıl halojenür ve aktive edilmiş açıl amid reaktifleri ile sırasıyla esterlere, tiyoesterlere ve amidlere dönüştürülmektedir (Zenkevich, 2009). Açılme ile türevlendirmede reaksiyonlarında özellikle polar bileşiklerin uçucu türevleri elde edilmektedir (Zaikin ve Halket 2003). Ancak, anhidritler ve açıl halojenür reaktifleri, GC analizinden önce uzaklaştırılması gereken asit yan ürünlerini oluştururlar. Bu yüzden açılme prosedüründe piridin, tetrahidrofuran veya asit yan ürününü tutabilen çözücüler kullanılmaktadır.

Silileme ile karşılaştırıldığında açılme prosedürü, polaritesi daha yüksek ve daha fazla fonksiyonel grup bulunduran (karbonhidrat, aminoasit) örneklere uygulanmaktadır. Açılme, şekerler gibi son derece polar numuneleri GC ile ayırmaya yatkın hale getirebilir ve silileme ile türevlendirmeye alternatif veya tamamlayıcısı olabilir. Açılmenin GC analizinde sağladığı faydalar aşağıda verilmiştir (Orata, 2012);

- Kararsız grupları koruyarak analitin kararlılığını artırır.
- Uçucu olmayan, termal kararsız ve birçok polar gruba sahip olan karbonhidratlar veya amino asitler gibi maddelerin uçucu olmasını sağlayabilir.
- Türevler, elektron yakalama detektörü (ECD) ile çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilebilir.
- GC/MS uygulamalarında oluşan parçalanma ürünleri ile yorumlanması kolay spektrumlar elde edilmesini sağlar.

Açılleme Reaktifleri

Asit anhidritler, açıl türevleri veya açıl halojenürler, açılleme reaktifleri olarak kullanılmaktadır. Açıl halojenürler ve açıl türevleri oldukça reaktiftir. Asit anhidritlerin dedektörde algılamayı kolaylaştıran florlu konfigürasyonları da mevcuttur. Bu florlanmış anhidrit türevleri genellikle elektron yakalama dedektörü (ECD) için kullanılır, ancak alev iyonizasyon dedektörü (FID) için de kullanılabilir. Florlanmış anhidrit türevleri asidik yapıları sebebiyle, GC kolonun bozulmasına neden olabilirler bunu engellemek için yan ürünler yada reaktif fazlası analiz öncesi mutlaka uzaklaştırılmalıdır (Regis, 1999; Orata, 2012). Tablo 3’de florlu anhidritlerden; Trifloroasetik Anhidrit (TFAA), Pentafloropropiyonik Anhidrit (PFPA), Heptaflorobütirik Anhidrit (HFBA), Florosilimidazollerden; Trifluoroasetilimidazol (TFAI), Pentafloropropanilimidazol (PFPI), Heptaflorobutirilimidazol (HFBI) yer almaktadır. Ayrıca N-Metil-bis (trifloroasetamid) (MBTFA), Pentaflorobenzoil Klorür (PFBCI), Pentafloropropanol (PFPOH) ve 4-Karbohidroksiheksaflorobütiril klorür (4-CB) açılleme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Lin vd., 2008; Kataoka, 2005; Regis, 1999; Leloux vd., 1989 Orata, 2012)

Tablo 3. Açılleme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları

Reaktif	Genel Özellikleri	
TFAA PFPA HFBA	Avantaj	- FID ve ECD dedektörlerine en uygun türevleri oluşturur. -Alkoller, aminler ve fenollerle kararlı ve oldukça uçucu türevler oluşturur. -Trietilamin gibi bazlar asit reseptörü olarak eklenebilir. -Amin bazları katalizör yada asit alıcıları olarak kullanılabilir. - ECD için tutulma zamanı ayarlanabilir hale getirir.
	Dezavantaj	-Perfloroasit anhidritler ve açıl halojenür reaktifleri, oluşturdukları asit yan ürünler ile kromatografi kolonunun hasar görmesine neden olur. -Asit yan ürünü, kolona enjeksiyondan önce azot gazı ile mutlaka uzaklaştırılmalıdır.
TFAI PFPI HFBI	Avantaj	-Yan ürünler (imidazol ve N metilrifloroasetamid) asidik değildir ve bu nedenle kolona zarar vermez. -En kolay türev oluşturduğu bileşikler aminler ve hidroksi bileşikleridir.
	Dezavantaj	-Su ile hızlı tepkimeye girdiği için dikkatli olunmalıdır.
MBTFA	Avantaj	-Birincil ve ikincil aminlerle hızlı reaksiyona girer. -İnert ve asidik olmayan yan ürünleri GC kolonuna zarar vermez.
	Dezavantaj	-Hidroksil grupları ve tiyollerle reaksiyona yavaş girer.

PFBCI	Avantaj	-Primer ve sekonder aminler ile reaksiyona hızlı girer. -Fenoller için çok uygundur. -Fonksiyonel grupları sterik engel ile karşılaşan bileşikler için uygundur. -Fenol ve aminler ile hızlı türev oluşturur ve ECD için hassasiyeti artırır. -İnert ve asidik olmayan yan ürünler oluşur.
	Dezavantaj	-Hidroksil ve tiyol grupları ile reaksiyona yavaş girer. -Yan ürün HCl'yi uzaklaştırmak için NaOH gibi bir baz kullanılır. -Oluşan türev metil klorür ile ekstrakte edilip kurutulduktan (MgSO ₄ ile) sonra GC kolonuna gönderilmelidir.
PFPOH	Avantaj	-Pentafloropropiyonik anhidrit (PFPA) ile kullanılır. -Çok fonksiyonlu biyo-organik bileşiklerle uygulanır. -Oluşan türevler ECD için oldukça uygundur.
	Dezavantaj	-Enjeksiyondan önce türev içeren numune kuruluğa kadar buharlaştırılır ve etil asetat içinde çözülür.
4-CB	Avantaj	-Metamfetamin gibi ikincil aminlerle kararlı ürünler oluşturur.

3.4 Kiral Türevlendirme

Asimetrik karbon atomuna sahip moleküle “kiral molekül” adı verilmektedir. Analit moleküllerinin kiralitesi, analiz ve ayırma tekniklerinde özel dikkat gerektirir. Kiral kirleticilerin konsantrasyonları ve toksisitesinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar, kiral türevlendirmenin önemini ve gerekliliğini ortaya çıkarmıştır (Chang-Yu ve Ray, 2005).

Kiral türevlendirme işleminde, GC ile ayrılabilen iki diastereomerik türev oluşturmak için, bir enantiomer molekülü enantiomerik olarak saf bir kiral türevlendirme reaktifi (KTA) ile reaksiyona girer. Türevlendirme prosedürü, her enantiomerin farklı reaksiyon hızına sahip olması nedeniyle zahmetli ve zaman alıcıdır (Schurig, 2001). Enantiomerler, direk optik olarak aktif bir sabit faz kullanarak veya kiral olmayan sabit fazda diastereomerik türevlerin hazırlanmasıyla ayrılabilirler.

Kiral Türevlendirme Reaktifleri

Bu reaktifler genellikle GC’de her enantiomerik analite ait kromatogramları verebilen diastereomerleri üretmek için, spesifik bir fonksiyonel grubu hedefler. Kiral türevlendirme reaktifleri, adli tıp açısından önemli ilaçların analizinde ve optik olarak aktif alkoller için kullanılmaktadır (Tagliaro vd., 1998). Örneğin, (S) - (-) - N- (Trifloroasetil) –prolilklorür reaktifi, insana ait adli tıp örneklerinde S - (+) - metamfetamini belirlemek ve sıçan karaciğer mikrozomlarında amfetamin ve fenfluramin enantiomerlerini analiz etmek için kullanılmıştır (Tao ve Zing, 2002).

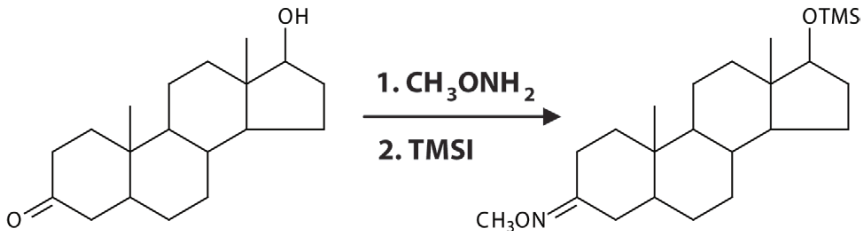
Tablo 4’de kiral türevlendirme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Aboul-Encin and Imran, 2004; Orata 2012).

Tablo 4. Kiral türevlendirme reaktiflerinin genel özellikleri ile avantaj ve dezavantajları

Reaktif	Genel Özellikleri	
N-trifloroasetil-L-prolil klorür (TPC)	Avantaj	-Aminlerle birleşerek numunenin uçuculuğunu artırır. -Optik olarak aktif aminler, özellikle amfetaminler için kullanılır.
(S) - (-) - N- (Trifloroasetil) – prolil klorür (l-TPC)	Avantaj	-İlaçlarda amin analizi için yaygın kullanılmaktadır.
	Dezavantaj	-Prosedür zaman alıcıdır.
(-) - α -Metoksi- α -triflorometilfenilasetik asit (MTPA)	Avantaj	-Genellikle ilaç analizlerinde kullanılır. -Reaksiyonda, MTPA molekülü üzerindeki hidroksil grubu türev oluşumunda kaybolur.

3.5 Çok Adımlı Türevlendirme

Androsteron (hormon) gibi birkaç farklı fonksiyonel grubu içeren bileşikler için çok adımlı türevlendirme reaktifleri gerekli olabilir (Şekil 2). Çok adımlı türevlendirme prosedürlerinde, oksim, hidrazon, metilasyon ve siklik gibi reaktif türleri kullanılmaktadır. Şekil 2’de TMSI/metoksiamin kullanılarak androsteronun çok adımlı türevlendirme reaksiyonu gösterilmiştir (Sellers, 2010).



Şekil 2. TMSI/metoksiamin kullanılarak androsteronun çok adımlı türevlendirme reaksiyonu (Sellers, 2010).

Androsteron, bir hidroksil ve bir karbonil grubu içermektedir. GC ile türevlendirilmeden analiz edilir ise zayıf pikler elde edilir ayrıca piklerde zayıf ayırmalar gözlenir. Bu yüzden Androsteron için iki basamaklı türevlendirme prosedürü önerilmektedir. Birinci basamakta sililleme reaktifleri, OH, SH ve NH gruplarındaki aktif hidrojenler ile yer değiştirilebilir (Grob ve Barry, 2004). Örneğin, N-trimetilsililimi-dazol (TMSI) gibi güçlü bir silil vericisidir ve androsteron molekülü üzerindeki hidroksil grubu ile kolayca reaksiyona girerek trimetilsilil (TMS) türevi oluşturur. Androsteron ayrıca bir karbonil grubu içerdiğinden, kromatografik pikleri iyileştirmek için başka bir türevlendirme reaktifine daha ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci basamakta, metoksiamin, bir oksim türevi (CH₃ON) oluşturmak üzere karbonil grubu ile reaksiyona girebilir.

Oluşan oksim türevleri yalnızca kromatografik performansı iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda GC ayrımlarını da değiştirir. Ayrıca cinsiyet hormonlarının, TMSI ve metoksiamin kullanılarak türevlendirilmesi ile elde edilen kromatogramlarda tutulma süresinin arttığı ve piklerin iyileştiği bildirilmiştir (Sellers, 2010).

3.6 Türevlendirme Tekniğinin Seçimi

Türevlendirme tekniğinin seçiminde analitin içerdiği fonksiyonel grubun özelliklerinin, reaksiyona ait yan ürünlerin ve türevin GC detektörlerine uygunluğunun bilinmesi yol gösterici olacaktır. Aşağıda bazı öneriler ve dikkate alınması gereken hususlar sunulmuştur (Orata, 2012);

➤ Fonksiyonel grup veya bileşik türü dikkate alındığında, sterik olarak engellenmiş aldehytler, aminler, karboksilik asitler ve fenoller için dimetilformamid-dialkilasetaller (DMF-DEA) veya benzer tipte reaktifler daha uygun olabilir.

➤ DMF-DEA gibi daha kısa zincirli reaktifler, daha uzun zincirli reaktiflere göre daha uçuşucu türevler üretir.

➤ Bir analitte halojenlenmiş karbonlara bitişik bir karbonil grubunun varlığı, elektron yakalama detektörü (ECD) yanıtını artıracığından, perfloroaçil gruplarının bir moleküle eklenmesi, ECD dedektöründe algılamayı artırır.

➤ Gaz kromatografisi analizine uygun olmayan neredeyse tüm fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksilik asit, amin, tiyol, fosfat) silileme reaktifleri ile türevlendirilebilir.

➤ Kütle spektroskopisi (MS) detektörü için açıl türevleri, yorumlanması kolay parçalanma ürünleri verebilir ve bu nedenle moleküllerin yapısı hakkında yararlı bilgiler elde edilir.

➤ Analit molekülüne bir silil grubunun veya gruplarının eklenmesi, MS dedektöründe yapı araştırmalarında karakteristik iyonlar üreterek spektrum yorumlamayı kolaylaştırır.

Türevlendirme tekniklerinin hedef fonksiyel grupları, avantaj ve dezavantajları Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Türevlendirme tekniklerinin karşılaştırılması

Türevlendirme Reaksiyonu	Fonksiyonel Grup	Avantaj	Dezavantaj
Alkilleme	Alkol Fenol Karboksilik asit Aktif hidrojen Amid Amin Aminoasit Nitrozamin	-Reaktif çeşidi fazladır. -Reaksiyon koşulları, kuvvetli asidikten kuvvetli baza kadar değişebilir. -Bazı reaksiyonlar sulu çözeltide gerçekleştirilebilir. -Türevleri genellikle oldukça kararlardır.	-Hedefleri aminlerle ve asidik hidroksillerle sınırlıdır. -Reaksiyon koşulları zordur. -Reaktifler genellikle toksiktir.
Silileme	Alkol Fenol Karboksilik asit Aktif hidrojen Amid Amin Aminoasit Karbonhidrat Şeker Katekolaminler İnorganik anyon Nitrozamin Sülfit	-Reaktif çeşidi ve sayısı fazladır. -Kolay hazırlanır.	-Reaktifler neme duyarlı -Proton içermeyen organik çözücü kullanılmalıdır.
Açılma	Alkol Fenol Karboksilik asit Aktif hidrojen Amid Amin Aminoasit Katekolaminler Nitrozamin Sülfonamidler	-Halojenli karbonların varlığı, ECD ile algılamayı artırır. -Türevler hidrolitik olarak kararlardır. -Molekül ağırlığı artırılarak dedektörde hassasiyet artırılır. -Alkillemeden önce karboksilik asitleri aktive etmek için ilk adım olarak kullanılabilir.	-Türevlerin hazırlanması bazen zor olabilir. -Reaksiyon ürünlerinin (özellikle asit yan ürünleri) genellikle analizden önce uzaklaştırılması gerekir. -Reaktifler neme duyarlıdır. -Reaktifler genellikle tehlikeli ve kötü kokuludur.

4. YORUM

Bu çalışmada, GC analizi için gerekli çeşitli türevlendirme reaksiyonlarının uygulamaları sunulmuştur. GC için, tekrarlanabilir kromatografik sonuçlar elde etmek için genellikle bileşiklerin türevlendirilmesi gereklidir. Zaman kazanmak adına bu adımın ortadan kaldırılması maliyetli olabilir ayrıca yanlış ve güvenilirliği düşük veriler ortaya çıkarabilir. Analitlerin, kimyasal bileşimine göre iyi seçilmiş bir türevlendirme prosedürü, kromatografik ayırmaları önemli ölçüde iyileştirebilir. İyi bir türevlendirme reaktifi ve prosedürü, analitler için

istenen kimyasal modifikasyonu sağlayabilmeli, tekrarlanabilir olmalı, yüksek verim sağlamalı ve tehlikesiz olmalıdır.

Gelecekteki alışmalar için gerek uygun yeni reaktif üretimi gerekse işlem basamaklarında yapılabilecek iyileştirmelerle, karışık matriks ortamlarında türevlendirme hedef bileşikler için daha seçici ve hassas analitik prosedürler sağlayacaktır. Bu yüzden kromatografik çalışmalarda türevlendirme potansiyel olarak daha da geliştirilebilecek bir alandır.

KAYNAKLAR

- Aboul-Enein, H.Y. and Imran, A. (2004). Analysis of the chiral pollutants by Chromatography, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 86:(1)1-22
- Blau, K., King, G. (1979). Handbook of Derivatives for Chromatography; Heyden & Sons Ltd.; London.
- Chen, C-Y, Liu, H.R. (2005). Enantiomeric determination of ephedrine and norephedrine by chiral derivatization gas chromatography–mass spectrometry approaches. *J. Chromatogr. B*, 825: 88–95.
- Ding, W., Huang, Y., Miller, S. A., Bolgar, M. S. (2015). “Trace level liquid chromatography tandem mass spectrometry quantification of the mutagenic impurity 2-hydroxypyridine N-oxide as its dansyl derivative,” *Journal of Chromatography A*, 1386: 47–52.
- Gehrke, C. W. (1968). Quantitative gas-liquid chromatography of amino acids in proteins and biological substances: Macro, semimicro, and micro methods. Analytical Biochemistry Laboratories (Columbia, Mo). 1st edition. 101-289-264
- Grob, R., Barry, E. (2004). Modern Practice of Gas Chromatography, Wiley-Interscience, pp. 817-818.
- Isoherranen, N. and Soback S. (2000). Determination of gentamicin after Trimethylsilylimidazole and trifluoroacetic anhydride derivatization using gas Chromatography and negative ion chemical ionization ion trap mass spectrometry. *Analyst*, 125:1573–1576.
- Kataoka, H. (2005). Gas chromatography of amines as various derivatives. Quantitization of amino acids and amines by chromatography - methods and protocols. *Journal of Chromatography Library*, 70:364-404.
- Klette, L. K., Jamerson H., et al. (2005). Rapid Simultaneous Determination of Amphetamine, Methamphetamine, 3, 4-Methylenedioxyamphetamine, 3, 4- Methy-lenedioxymethamphetamine, and 3, 4-Methylenedioxyethyla. *Journal of Analytical Toxicology*, 29: (7): 669–674
- Knapp, D. R. (1979). Handbook of Analytical Derivatization Reaction; pages 10, 10; Wiley & Sons; New York.
- Kühnel, E., Laffan D. D. P., Lloyd-Jones, G. C., et al. (2007). Mechanism of Methyl Esterification of Carboxylic Acids by Trimethylsilyldiazomethane. *Angewandte Chemie International Edition* 46(37):7075–7078.
- Leloux, M. S., De jong, E. G., Meas, R. A. (1989). Improved screening method for betablockers in urine using solid- phase extraction and capillary gas chromatography— mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. 488:357-.367.

- Lin, D. L. Wang, S. M. Wu, C. H., et al. (2008). Chemical Derivatization for the Analysis of Drugs by GC- MS- A Conceptual Review. *Journal of Food and Drug Analysis*, 16:(1) 1-1.
- Nimura, N., Ogura, H., Kinoshita, T. (1980). Reversed-phase liquid chromatographic resolution of ammo acid enantiomers by derivatization with 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl isothiocyanate. *J. Chromatogr.* 202:375-379.
- Orata, F. (2012) Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis. <https://www.researchgate.net/publication/313662434>
- Regis, 1998-99 Chromatography Catalog, pages 86- 88.
- Saraji, M. and Mirmahdich, S. (2009). Single-drop micro extraction Followed by in-syringe derivatization and GC-MS detection for the determination of parabens in water and cosmetic products. *J. Sep. Sci.* 32:988 – 995.
- Schurig, V. (2001). Chiral separation of amino acids is of great importance in biology, Pharmaceutics and agriculture. This has been performed traditionally with Chromatographic methods such as gas chromatography (GC). *J. Chromatogr. A*, 906:275.
- Sellers, K. (2010). Why Derivatize? Improve GC Separations with Derivatization. Innovative clinical & forensics solutions. Restek Corporation. www.restek.com
- Sobolevsky, T. G., Alexander, I. R. Miller, B. et al. (2003). Comparison of silylation and esterification/acylation procedures in GC-MS analysis of amino acids. *Journal of Separation Science*. 26(17):1474–1478.
- Soni, N. R. (2016). Improve GC separations with derivatization for selective response and detection in novel matrices. *J Environ Life Sci*. 1(1):14-25.
- Tagliaro, F., Smith F. P., Tedeschi L., et al. (1998). Toxicological and Forensic Applications Chapter 21. *Journal of Chromatography Library* 60: 917-961.
- Tao, Q. F. and Zeng, S. (2002). Analysis of enantiomers of chiral phenethylamine drugs by capillary gas chromatography/mass spectrometry/flame-ionization detection and pre-column chiral derivatization. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 54:103–113.
- Tsuruta, Y., Maruyama, K., Inoue, H., et al. (2010). Sensitive determination of carnosine in urine by high-performance liquid chromatography using 4-(5,6-dimethoxy-2-phthalimidinyl)-2- methoxyphenylsulfonyl chloride as a fluorescent labeling reagent. *Journal of Chromatography B*, 878:327–332.
- Villas-Bôas, S. G, Smart, K. F., Sivakumaran, S., Lane, G. A. (2011). Alkylation or Silylation for Analysis of Amino and Non-Amino Organic Acids by GC-MS? *Metabolites*, 1:3-20.

Zaikin, V. G., Halket, J. M. (2003). Derivatization in mass spectrometry--2. Acylation. *Eur J Mass Spectrum*. 9(5):421-34.

Zenkevich, I. G. (2009). Acids: Derivatization for GC Analysis Encyclopedia of Chromatography, Third Edition, DOI: 10.1081/E-ECHR3-120045222

Bölüm 2

YARIİLETKEN KUPROZ OKSİT (Cu₂O): ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

Alper ÇETİNEL¹

¹ Alper ÇETİNEL, Araş. Grv. Dr., Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Orcid ID:
<https://orcid.org/0000-0003-0626-8721>

1. GİRİŞ

Metal oksitler, çok yönlü elektronik bant yapısı, optik, elektrik, manyetik, mekanik ve termal özellikleri dahil olmak üzere çeşitli özellikleri nedeniyle, çeşitli alanlarda çok sayıda uygulama sunan fonksiyonel malzemeler olarak yoğun bir ilgi görmektedir. Basit ve düşük maliyetli üretim yöntemleri ile üretilmesi, yeryüzünde bol bulunması, yüksek kararlılığı ve çevre dostu olması, metal oksitlerin çok önemli özelliklerinden bazılarıdır. Bu sayede optoelektronik cihazlarda, sensörlerde, kaplama endüstrilerinde, akıllı pencerelerde, saydam ısıtma elemanlarında, güneş pili hücrelerinde kullanılmak için mükemmel adaylardır [Zhai et al., 2009]. Bu metal oksit malzemeler arasında kuproz oksit (Cu_2O) ilginç özellikleri, düşük maliyetli ve çevre dostu cihaz uygulamaları ile ön plana çıkmaktadır. Cu_2O , p-tipi bir metal oksit yarıiletken olup, 2.1 eV'luk bir bant aralığına, yüksek absorpsiyon katsayısına (10^2 - 10^6 cm^{-1}) ve 140 meV'lik geniş eksiton bağlanma enerjisine sahiptir [Zoolfakar et al., 2012]. Bu özelliklerinin yanı sıra, Cu_2O , bol bulunması ve buna bağlı üretim maliyetlerinin nispeten düşük olması avantajıyla, birçok teknolojik uygulamada büyük potansiyele sahiptir. Cu_2O uygulama olanaklarının fazla olması nedeniyle, fotoelektrokimyasal cihazların yanı sıra fotokatalizör, hafıza ve lineer olmayan optik cihazlar için de kullanılmaktadır. Bununla birlikte, teorik olarak hesaplanan dönüşüm verimine (Shockley-Queisser verimi, %20) ulaşamadığı için, bugüne kadar yapılan hiçbir Cu_2O güneş hücresi bulunmamıştır. Bu, büyük ölçüde, üretim esnasında meydana gelen CuO 'nun varlığının bir sonucudur, ki bu, hareketlilik ve iletkenliği azaltan örgü kusurlarına neden olmaktadır. Buna ek olarak, şimdiye kadar yapılan Cu_2O filmleri, uyarılmış taşıyıcıların düşük bir toplama olasılığına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenlerle kusurların az olduğu ve iletkenliği yüksek bir tabakanın üretimi oldukça önemli bir konudur [Lee et al., 2011; Lai et al., 2013; Brandt et al., 2014]. Literatürde, farklı alttaşlar üzerinde Cu_2O nanoyapılarının büyütülmesi ve karakterizasyonu uzun yıllardan beri çalışılmakta ve bu konu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Cu_2O nanoyapılarının üretimi için sol-gel, radyo-frekans püskürtme (rf-sputtering), termal buharlaştırma ve elektrodepozisyon yöntemleri sıklıkla kullanılan üretim metotlarıdır [Lee et al., 2011; Khedekar and Bhanage, 2016].

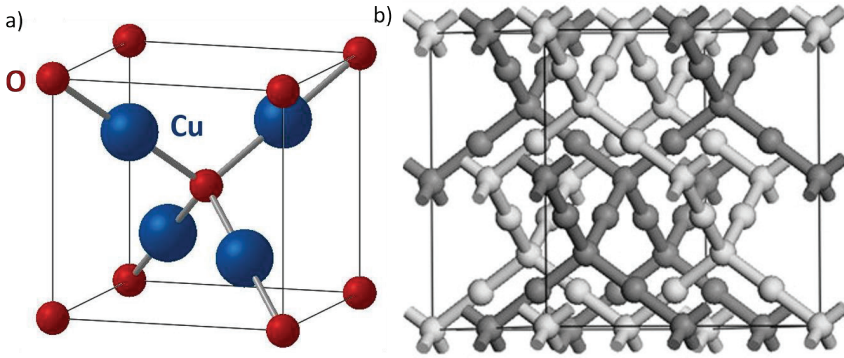
Üretim yöntemine bağlı olarak, Cu_2O metal oksit nanoyapılarının boyutunu ve şeklini kontrol ederek, bu malzemelerin optiksel, elektriksel ve yapısal özelliklerini değiştirmek teknolojik açıdan önemlidir. Çünkü, Cu_2O nanoyapılarının meydana getirdiği kompozit sistemlerin özellikleri bu yapıların şekli, boyutu ve yoğunluğu gibi özellikleri değiştirilerek kontrol edilebilmekte ve böylece istenilen amaca uygun malzemeler elde edilebilmektedir [Mizuno et al., 2005; Lai et al., 2013; Pang et

al., 2018]. Cu_2O nanoparçacıkların bu özellikleri işlem sırasında seçilen deneysel parametreler ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, yeni ve daha iyi yapısal ve elektriksel özellikler bulmak için farklı deneysel parametreler ile sistematik ve detaylı araştırmalara ihtiyaç vardır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kuproz Oksit (Cu_2O)

Olağandışı oksit yarıiletkenlerin keşfi, son yirmi yılda çoğunlukla şeffaf elektronik veya güneş pili uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu yarıiletkenler arasında, p-tipi yarıiletken grubundaki kuproz oksit (Cu_2O), umut verici elektriksel ve yapısal özellikleri ile elektronik ve enerji cihazları için uygun bir aday olarak tanımlanmaktadır [Nandy et al., 2013]. Oksit yarıiletken malzemeler ailesinde, Cu_2O , 4.2696 Å örgü parametresine sahip kristalin bir kübik yapıdadır. Hacim merkezli kübik (BCC) yapıda, oksijen atomlarının ilkel hücrenin orijini olarak düşünülmesi durumunda, Şekil 2.1(a)'da gösterildiği gibi, dört bakır atomu köşelerde şu pozisyonlardadır: $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$.



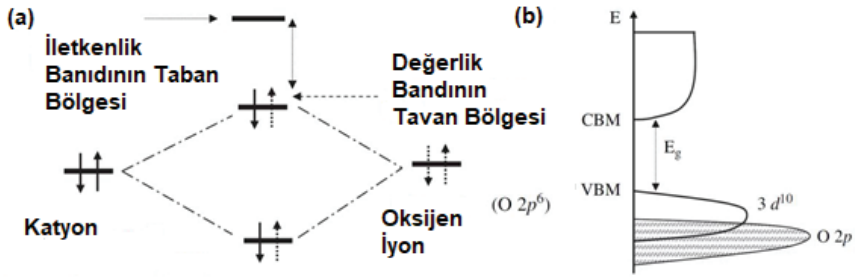
Şekil 2.1: a) Kuproz oksitin kristalografik yapısı (kırmızı: oksijen, mavi bakır atomları). b) 2x2x2 hücreli Cu_2O atomik yapısı [Nolan and Elliott, 2008].

Oksijen atomları, bakır tarafından dört yüzlü olarak koordine edilirken, bakır atomları oksijen atomları tarafından doğrusal olarak koordine edilir. Cu-O komşu atomları arasındaki mesafe 1.85 Å iken, O-O ve Cu-Cu atomları arasındaki mesafe sırasıyla 3.68 ve 3.02 Å'dür. Bu yapı, yoğunluğu 6.10 g/cm^3 ve molar kütlesi 143.09 g/mol olan bir oksit oluşturur. Cu_2O yapısının bir başka ilginç özelliği, iki karşıt grubun bulunmasıdır. Kristalin içinde, aralarında doğrudan bir kimyasal bağ bulunmayan iki özdeş ve iç içe geçmiş Cu ve O atom ağları vardır. Her iki

ağda da Van-der-Walls kuvvetleri nedeniyle stabil olan anti-SiO₂ yapısı vardır (Şekil 2.1(b)) [Nolan and Elliott, 2008].

Kuproz oksitin yasak bant aralığı deneysel sonuçlara göre 4K'de 2.17 eV olarak bulunmuştur. Bu Brillouin bölgesinin merkezindeki doğrudan bant aralığına karşı gelmektedir ve her ikisi de aynı parametreye sahip, sırasıyla değerlik ve iletim bandına karşılık gelen bakır 3 d¹⁰ ve 4 s⁰ orbitallerinden oluşur [Biccari, 2009]. Bantların eğriliği, değerlik bandındaki boşluklara göre iletim bandındaki elektronlar için, her iki banttaki etkin kütle üzerinde, daha yüksek bir etkin kütle öngörmektedir. Deneysel sonuçlar, elektronlar için 0.99, boşluklar için 0.58 değerinde etkin kütle değerini göstermektedir [Hodby et al., 1976].

Kuproz oksitin p-tipi davranışı, diğer oksitlerle karşılaştırıldığında, değerlik bandının özel konfigürasyonundan kaynaklanmaktadır. P-tipi şeffaf iletken oksitlerde (TCO), oksijenin yüksek elektronegatifliği, 2p seviyelerinin oluşturduğu güçlü bir lokalize değerlik bandı kenarı meydana getirir. Sonuç olarak, boşluk etkin kütlesi nispeten yüksektir, mobilite ise zayıftır. Bununla birlikte, Cu₂O'da değerlik bandının tepesi, Şekil 2.2'den görüldüğü gibi, Cu⁺ katyonunun 3 d¹⁰ seviyeleri tarafından oluşturulur. Bu farklı seviyenin varlığı, boşlukların daha az lokalizasyonuna katkıda bulunur ve bu yüklerin mobilitesini artırır. Bu sayede Cu₂O mobilite değerleri tek kristallerde 100 cm²/Vs'ye kadar ulaşabilir ve bu da malzemeyi yüksek p-tipi hareket kabiliyetine sahip birkaç oksitten biri yapar [Matsuzaki et al, 2008]. Cu₂O'daki iletkenlik, klasik yarıiletkenlerin aksine polaronik sıçrama ile ortaya çıkar. Bu mekanizmada, Cu₂O'nun p-tipi davranışı göz önüne alındığında, malzeme boyunca boşlukların iletilmesi kristal örgüsünü bozarak bir boşluk-fonon eşleşmesine neden olur. Elektronik yüklerin ve fononların etkileşimi nedeniyle, boşluğu lokalize eden tuzaklar ortaya çıkar. Daha sonra, boşluk, bir sıçrama mekanizması aracılığıyla termal hareketle başka bir bölgeye geçer [Crepelliere et al, 2016]. Cu₂O yasak bant aralığı 2.17 eV olan bir oksit olarak, stokiyometrik bileşimde bir yalıtıcıdır. Bununla birlikte, Cu₂O'nun p-tipi iletkenliğinin kaynağı, malzemede bulunan içsel kusurlardan kaynaklanmaktadır. Deneysel raporlarla teyit edildiği üzere, kusurların kaynağı katyon eksikliği, ara durumdaki ya da bağımsız oksijenden, Schottky bariyerinden ve basitçe elektron-boşluk kusurlarından kaynaklanmaktadır. Teorik tahminlere dayalı olarak, ara durumdaki bakır, Frenkel ve anti-Frenkel kusurları gibi diğer kusur türlerinin ortaya çıkma olasılığı çok düşük görünmektedir [Park and Natesan, 1993].



Şekil 2.2: Bakır tabanlı oksitlerin band diyagramı. a) Oksijen iyonları ve katyonlar arası kimyasal bağlar. b) Metal ve oksijen enerji seviyeleri [Crepelliere et al, 2016].

Kuproz oksit filmlerin p-tipi elektriksel iletkenliği ve boşluk yoğunluğu, sık akseptör olarak davranan bakır atom boşluğu yoğunluğuna göre değişir. Benzer şekilde CuO'da bakır eksiklikleri, hakiki p-tipi yarıiletken davranışını açıklar. Suda ve ark. [1992], CuO ve Cu₂O filmlerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini incelemişler ve sıcaklık artışı ile artan boşluk konsantrasyonundan dolayı CuO ve Cu₂O'nun iletkenliğinin arttığını göstermişlerdir. Sıcaklığın yanı sıra, Cu_xO'nun elektriksel özellikleri tane boyutlarına, tane sınırına, film kalınlığına, spesifik faza ve katkı maddelerine de bağlıdır. Liao ve ark. [2009], bireysel Cu₂O nanotellerin 95 cm²/Vs'den büyük mobilite değerine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Biriktirme işlemi sırasında Cu_xO filmlerin stokiometrisini ve kristallliğini değiştirerek Cu_xO'nun elektriksel özelliklerinin (özdirenç, taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite) ayarlanabileceğini bildirmişlerdir [Liao et al., 2009].

Günümüze kadar, farklı tip bakır oksit (Cu_xO) filmlerin optik davranışı deneysel olarak incelenmiş, optik aralıklarda Cu_xO filmlerin soğurma katsayısı α (E) ve reflektansı R (E) ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar ışığında, Cu₂O'nun, yalnızca görünür bölgeye kadar ışığı absorbe edebilen, hacimli durumda 2.17 eV'luk doğrudan bir bant aralığı ile esasen tam bir 3d kabuğuna sahip olması beklenmektedir [Zoolfakar et al., 2014]. Cu₂O nanoparçacıkları ve tekil dağılıma yakın nanoküreler arasındaki optik soğurma ile ilgili karşılaştırmalı bir çalışma Zhang ve ark. [2006] tarafından bildirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, Cu₂O nanokürelerinin 520 nm'de geniş bir soğurma pikine, nanoparçacıkların ise 550 nm'de soğurma kenarına sahip olduğunu bulmuşlardır. Shi ve ark. [2012] yaptığı çalışmada, Cu₂O'nun doğrudan geçişli bandının enerjisel olarak en yüksek değerlik bandı değeri ile en düşük iletkenlik bandı arasında bulunmayan parite değişikliğinin, optik geçişler için gerekli olmasından dolayı zayıf bir fotolüminesans etkisi gösterdiğini

bildirmişlerdir. Hacimli Cu_2O 'da 1.72 eV'ta (720 nm) çift yüklü oksijen boşluklarına, 1.53 eV'ta (810 nm) tek yüklü oksijen boşluklarına ve 1.35 eV'ta (920nm) bakır boşluklara karşılık gelen üç tepe ve omuz olduğu, nanoyapılı Cu_2O 'da ise, bu tepe ve omuzların, şekil, boyut ve morfoloji değişimleri yoluyla ayarlanabildiği Shi ve ark. tarafından gözlemlenmiştir [Shi et al., 2012].

Bugüne kadar, üç boyutlu katı mimariler, içi boş ve gözenekli yapılar, ince filmler ve düşük boyutlu nanoyapılar gibi özel mimarilere sahip çeşitli Cu_2O mikro/nanokristaller bildirilmiştir [Zoolfakar et al., 2014]. Bu yapılarla birlikte, kontrol edilebilir indisli yüzler ile oluşturulan morfolojik Cu_2O hala en sıcak konulardan biridir. İyi tanımlanmış yüzlere sahip çok yüzlü Cu_2O mimarileri, yüzeye bağlı özelliklerin araştırılması için ideal modellerdir ve yüzlü mimarilerle birleştirilmiş bazı olağandışı özellikler ortaya çıkarılmıştır. Özellikle, çok yüzlü yapı taşlarına sahip çeşitli Cu_2O ince filmleri, fotoelektrokimyasal ve fotovoltaiik güneş enerjisi dönüşümündeki uygulamalar için önemli sonuçlar vermiştir [Sun et al., 2018]. Bununla birlikte, yüksek aktiviteye sahip yüzler tarafından çevrelenen yeni çok yüzlü Cu_2O kristallerinin sentezi hem temel çalışma hem de potansiyel uygulama için hala ilginç ve zorlu bir konudur.

Cu_2O 'nun fiziği (kristal yapısı, bant yapısı, elektriksel ve taşıma özellikleri, vericiler ve alıcılar dahil) ve Cu_2O yüzeylerinin atomik detayları ve yüzey oksidasyonu önemli bir teorik temel sağlamaktadır ve yeni Cu_2O tabanlı cihazların tasarımı için dikkatle gözden geçirilerek ele alınmalıdır. Cu_2O kristallerinin fonksiyonel modifikasyonları üzerine yapılan çalışmalarda, kontrol edilebilir davranışlara sahip hibrit Cu_2O bazlı heteroyapıların inşasının gerekliliği ortaya konmaktadır [Sun et al., 2018]. Fonksiyona yönelik heteroyapıların inşa edilmesi, Cu_2O kristallerinin potansiyel uygulamalarına beklenmedik özellikler getirebilir. Açıktır ki, farklı tipteki hibrit Cu_2O bazlı materyallerin oluşum mekanizmaları üzerine yapılacak araştırmalar, gelişmiş performanslar için heteroyapılardaki arayüzlerin temel prensiplerini anlamak için iyi bir fırsat sunacaktır.

Yukarıdaki gelişmelerle birlikte, özel mimarilere sahip Cu_2O kristallerinin özelliklerini iyi anlamak gereklidir. Bugüne kadar, birkaç inceleme makalesi Cu_2O kristallerinin yüz-bağımlı özelliklerindeki ilerlemeleri kısmi bir şekilde bildirmiş olsa da, işlevsel Cu_2O tabanlı mikro/nanoyapıların gelişimini daha da ilerletmek için Cu_2O kristalleri hakkında kapsamlı araştırmalar hala eksiktir.

2.2 Cu_2O Üretim Yöntemleri

Cu_2O nanoyapılarının üretimi için bugüne kadar hem buhar fazında hem de sıvı fazında pek çok farklı yöntem uygulanmıştır. Bu bölümde,

Tablo 1’de de özetlendiği gibi, en yaygın üretim yöntemleri ve bu yöntemlerin Cu_xO yapısının morfoloji ve özellikleri üzerindeki etkileri sunulmuştur.

Tablo-1: *Cu2O için biriktirme tekniği ve sıcaklık, yapısal ve elektronik özellikler ile ilgili literatür taraması.*

Teknik	Üretim Sıcaklığı (°C)	Band aralığı (eV)	Özdirenç ($\Omega.cm$)	Mobilite ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Yıl/Ref.
Elektrodepozisyon	Oda Sıcaklığı	2.0	-	-	2011 [Fariza et al.]
Atomik tabaka deposyonu	225	2.52	125	5	2012 [Munoz-Rojas et al.]
CVD	350	2.2	104	0.2	2014 [Ikenoue et al.]
Elektrodepozisyon	Oda Sıcaklığı	2.32	-	-	2014 [Brandt et al.]
DC magnetron püskürtme	Oda Sıcaklığı	2.51	7.3	2.7	2014 [Wang et al.]
DC magnetron püskürtme	Oda Sıcaklığı	2.4	149	51	2015 [Murali et al.]
RF magnetron püskürtme	Oda Sıcaklığı	-	65	-	2016 [Deuermeier et al.]
RF püskürtme	Oda Sıcaklığı	2.43	104	28	2016 [Han et al.]

2.2.1 Buhar fazında üretim

Buhar fazında üretim kimyasal buhar birikim (CVD) ve fiziksel buhar birikim (PVD) olarak ikiye ayrılabilir. Bu iki yöntem arasındaki temel fark, işlemi uygulama şeklindedir. PVD birikim için fiziksel kuvvetleri, CVD ise, kimyasal işlemleri kullanmaktadır.

2.2.1.1 Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

En yaygın PVD üretim teknikleri olan, radyo-frekans püskürtme (RF), doğru akım püskürtme (DC), termal buharlaştırma, moleküler ışın birikimi (MBE), pulslu lazer birikimi (PLD) gibi yöntemler Cu_xO nanoyapılarının birikimi için kullanılmaktadır. PVD, saf fiziksel bir işlemdir, başlangıçta katı ya da toz haldeki Cu_xO ya da Cu kaynak malzemesini buharlaştırarak ya da püskürterek nanoyapıları oluşturmaktadır. Bir başka yöntem olan püskürtme yöntemi ise PVD teknikleri arasında, birikim parametreleri üzerinde kolay kontrolü sayesinde, Cu_xO filmlerin üretimi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Püskürtme, atomların yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman edilerek katı bir hedef malzemeden fırlatıldığı süreçtir.

Bir filmin kristallliği ve stokiyometrisi üzerinde yüksek derecede kontrol sağlar.

Termal buharlaştırma kullanılarak Cu_xO filmlerinin biriktirilmesi, bir Cu veya Cu_xO kaynak malzemesinin (toz veya yoğunlaştırılmış formda) vakum ve düşük bir basınçta kontrollü bir gaz ortamında ısı kullanılarak buharlaştırılmasıyla elde edilir. Materyal kaynağından çıkan buharlaşmış Cu ve Cu_xO , bir alttaş üzerinde yoğunlaşmadan önce biriktirme odası ortamındaki gaz molekülleri ile etkileşime girer. Buharlaşma sıcaklığı, alttaş sıcaklığı ve tipi, gaz ortamı ve basıncı gibi işlem parametrelerinin tümü, istenen özelliklerde Cu_xO filmlerin elde edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [Zoolfakar et al., 2014].

2.2.1.2 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

CVD işlemi, doğal esneklikleri ve basitçe işletim koşullarını ve öncülleri değiştirerek Cu_xO faz bileşimini ayarlama potansiyelleri nedeniyle popüler biriktirme tekniği haline gelmiştir. Ancak kullanılan öncüllerin yüksek süblimleşme oranına ve düşük süblimleşme sıcaklığına sahip olmalarına karşın, yaşlanma fenomeni nedeniyle uzun süreli kullanımda zayıf termal özellikler, azalmış raf ömrü, halojenür katılımı veya istikrarsızlık açısından dezavantajlar sunabilir.

Sprey piroliz, cam endüstrisinde ve çeşitli kalınlıklarda film kaplamaları sağlamak için güneş pili üretiminde kullanılan tipik bir aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme işlemidir. Bu yöntem, üretkenliği arttırabilecek basit bir aparat kullanarak büyük ölçekli ince filmler oluşturma avantajına sahiptir. Dahası, film kalınlığı ve stokiyometrinin kontrol edilmesi kolaydır ve ortaya çıkan filmler genellikle yoğundur. Film birikimi sırasında, öncül solüsyonu bir atomizöre pompalanır ve ardından ısıtılmış alt tabakalara püskürtülür. Daha sonra damlacıklar buharlaşmaya, çözünen ise yoğunlaşmaya ve termal ayrışmaya uğrar ve bu da film oluşumuyla sonuçlanır. Bu ince filmlerin bileşimi, büyük ölçüde çözücüye, alttaşın morfolojisine ve birikim sıcaklığına bağlıdır [Zoolfakar et al., 2014; Sun et al., 2018].

2.2.2 Sıvı Faz Üretim Yöntemleri

2.2.2.1 Hidrotermal ve solvotermal yöntemler

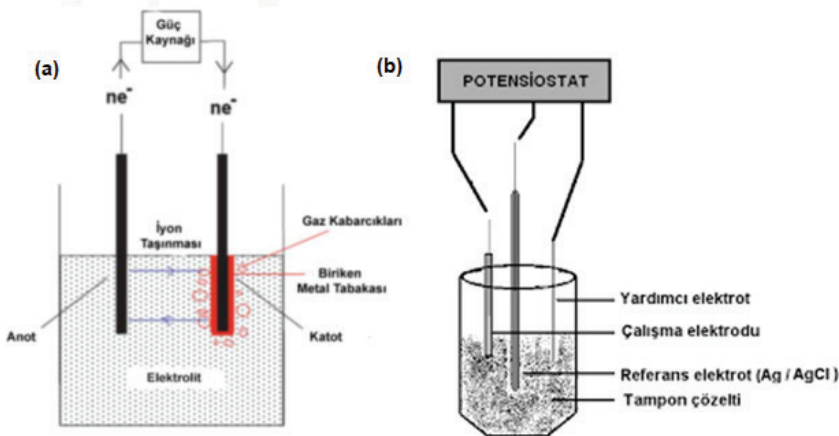
Bu yöntemler kolay ve uygun maliyetli biriktirme teknikleridir. Bu yöntemler ile, nanodendrit, nanotel, nanohalka, nano çubuk, nanotüp ve mikro küre gibi farklı morfolojiye sahip Cu_xO nanoyapılarının üretimi gerçekleştirilebilir. Hidrotermal olarak Cu_xO nanoyapılarının üretimi bakır(II) klorit, bakır(II) asetat ya da bakır(II) sülfat gibi değişik öncüller

kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Çoğu durumda, Cu_xO 'nun hidrotermal sentezi, bakır tuzları, sodyum hidroksit ve çözücüler, tipik olarak saf su içeren bir çözelti hazırlanması ile başlar. Böyle bir çözelti daha sonra belirli bir süre yüksek bir sıcaklıkta tutularak Cu_xO kristallerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi sağlanabilir.

Solvotermal yöntemde ise, saf su yerine organik çözücülerin kullanılması dışındaki işlemler hidrotermal yöntemlerle neredeyse aynıdır. Hidrotermal yöntem ile karşılaştırıldığında, solvotermal yöntem daha kolay morfolojik kontrol, serbest yabancı anyonlar ve makroskopik miktar gibi birçok avantaj sağlamaktadır. Son çalışmalar, Cu_xO nanoyapılarının yüksek en-boy oranına sahip şekilde solvotermal yöntemlerle sentezlenebileceğini göstermiştir [Zoolfakar et al., 2014].

2.2.2.2 Elektrokimyasal birikim yöntemi

İlk olarak 1943'te Stareck tarafından tanıtılan Cu_2O 'nun elektrokimyasal birikimi, düşük maliyeti, basitliği, düşük çalışma sıcaklığı ve kolay ölçek büyütme kolaylığı nedeniyle geniş çapta araştırılmıştır [Nandy et al., 2013; Zoolfakar et al., 2014; Pasa et al., 2017]. Bu yöntemin en çekici özelliği, çalışma koşullarının kontrol edilmesiyle oldukça saf Cu_2O üretme kabiliyetidir. Ayrıca üretim koşullarını ayarlayarak Cu_2O morfolojisini ve kristal yapısını kontrol etmek mümkün olabilir, ki bu da elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Hem p-tipi hem de n-tipi filmler, çözelti bileşimi ayarlanarak elde edilebilir, ancak n-tipi Cu_2O ince filmlerin biriktirilmesi sırasında katkı seviyesinin kontrol edilmesi zordur. Ayrıca, biriktirilen Cu_2O malzemesi genellikle kontrol edilebilir bir büyüme yönlü oldukça kristal yapıda olduğundan, ek ısı işlem gerektirmez ve bu nedenle işlem maliyeti daha düşüktür.



Şekil 2.3: Elektrokimyasal biriktirme yönteminde kullanılan a) iki ve b) üç elektrotlu hücre [Nasirpour, 2017].

Tipik olarak, p-tipi Cu_2O ince filmler, bakır iyonlarını içeren bir alkalın elektrolitten çökeltilir. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'nin çökmesini önlemek için bu çözeltilerde laktat gibi bir stabilize edici ajan gereklidir. Cu_2O 'nun elektrodepozisyonu, katot olarak çalışan bir elektrot ve anot olarak çalışan bir karşıt elektrottan oluşan iki elektrotlu hücre ya da bu iki elektroda ilave standart bir elektrot olarak bir referans elektrotlu, metal tuzuna sahip üç elektrotlu bir sistem ile gerçekleştirilebilir (Şekil 2.3). Çalışma elektrotu ve referans elektrotu arasında uygulan sabit bir potansiyel, çalışma elektrotu yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların başlamasını sağlar. Bu şekilde oluşan akım ise, karşıt elektrotta ters yönde akan akım tarafından dengelenir. Bu sistemde, referans elektrotun görevi, çalışma elektrotunda stabil bir potansiyelin oluşmasını sağlamaktır. Öte yandan, karşıt elektrotun fonksiyonu ise, elektrokimyasal reaksiyonlar ile oluşan iyonik iletimi elektriksel iletme dönüştürmektir. Özetle, anot ve katot boyunca harici bir doğru akım uygulanır; elektrolit çözeltisinden gelen pozitif iyonlar katota çekilir, boşaltılır ve kimyasal olarak reaksiyona girerek malzeme katmanını oluşturur. Termodinamik bakış açısından, bir elektrokimyasal reaksiyon basittir, ancak pratikte çok daha karmaşıktır. Bir elektrot reaksiyonu, elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzde meydana geldiği için heterojen bir reaksiyondur. Genel olarak, bir elektrot reaksiyonu dört adım içerir:

- i) Kütle transferi (elektrot yüzeyine aktarılan reaktif türler)
- ii) Elektrot yüzeyinde elektron transferi
- iii) Elektron transferinden önceki ve sonraki kimyasal reaksiyonlar
- iv) Desorpsiyon veya adsorpsiyon gibi diğer yüzey reaksiyonları.

Bu nedenle, bir elektrot reaksiyonu yalnızca uygulanan potansiyel tarafından değil, aynı zamanda diğer birçok faktör tarafından da kontrol edilmektedir.

Cu_2O kübik bir kristal yapıya sahiptir ve elektrodepozisyon ile üretildiğinde tipik olarak kübik veya sekiz yüzlü şekilli taneler oluşturur. Bu kristallerin yönelim alışkanlıkları $\langle 111 \rangle$ ve $\langle 200 \rangle$ yönlerindeki görece büyüme hızları ile ilgilidir. Eğer $\langle 111 \rangle$ yönündeki büyüme hızı $\langle 200 \rangle$ yönünden daha hızlı ise, kübik yapı tanelerin, tersi durumda da sekiz yüzlü tanelerin oluşması olasıdır. İki yönün büyüme hızları eşit ise tepesi kesit taneler görülebilir. Cu_2O ile ilgili çalışmaların çoğunda, potansiyostatik veya galvanostatik teknikler kullanılır ve ortaya çıkan Cu_2O 'nun morfolojisinin ve kristal oryantasyonunun, uygulanan akım ve potansiyel, çözelti sıcaklığı, pH değeri, çözelti bileşimi gibi çalışma koşullarının kontrol edilmesi ile hassas bir şekilde ayarlanabileceği gösterilmiştir [Pasa et al., 2017; Sun et al., 2018].

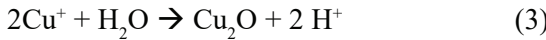
Fiziksel yöntemlerin aksine, elektrokimyasal yöntemler, oksitlerin birikimini 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirebildiği için, metal oksitlerin oluşumu için avantajlı bir yol sağlamaktadır. Metal oksitler elektrokimyasal olarak anodik işlemlerle, yani doğrudan oksidasyonla veya katodik yollarla oluşturulabilmektedir. Katodik yolla birikimde, oksitler iki ayrı mekanizma vasıtasıyla biriktirilebilir: i) metal iyonunun kısmen çökeltilmesi ve oksidi oluşturmak üzere suyla reaksiyona girebileceği düşük değerli bir duruma indirgenmesi, ya da ii) yerel bir pH artışı ile sonuçlanan ve elektrotta oksidin çökmesine neden olan, çalışma elektrodunun yakınındaki bir bazın elektrojenasyonu yoluyla [Pasa et al.,2017]. Cu₂O'nun birikimi, (i) mekanizması aracılığıyla gerçekleştiğinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir:



Genel işlem iki ana adımdan oluşur: elektrokimyasal indirgenme



ardından Cu⁺ konsantrasyonu çözünürlük sınırından büyük olduğunda oksidin kimyasal olarak çökeltilmesi,



Cu₂O'nun büyüme kinetiği şimdiye kadar sadece p-tipi filmlerle sınırlı olarak çok az ilgi görmüştür. Cu₂O kristalitlerinin büyümesi prensipte homojen olarak, yani elektrolit fazında veya heterojen olarak, yani taşıyıcı üzerinde meydana gelebilir. Gerçek sürecin belirlenmesi zordur ve hiçbir zaman detaylı olarak ele alınmamıştır. Homojen çökeltme, DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek) teorisi ile tanımlanmaktadır [Verwey et al.,1948]. Burada koloidal türlerin birleşme kararlılığı, bir elektrostatik itme kuvveti ile çekici bir van der Waals etkileşimi arasındaki denge ile belirlenmektedir. Böyle bir durumda, oluşan çökelti elektroforez nedeniyle filmi oluşturarak elektroda göç eder. Heterojen çekirdeklenme, doğrudan taşıyıcı yüzeyde Cu₂O çekirdeklenmeyi içerir.

Teorik olarak, bir kristalin denge şekli Gibbs-Wulff yasası ile belirlenir [Dobrushin et al, 1992]. Denge koşulları altında, yüksek yüzey enerjili yüzler genellikle kaybolur veya azalır. Ancak gerçekçi koşullar altında, kristallerin son şekilleri ve açığa çıkan yüzler, termodinamik ve kinetik arasındaki etkileşimin bir sonucudur. Termodinamik bir bakış açısından, bir kristalin büyüme sürecindeki şekil-evrimi esas olarak toplam yüzey enerjisini en aza indirmenin doğal gerekliliğinden kaynaklanır. Bir çözelti faz sisteminde (yüzey aktif madde, polimer, kirlilik molekülü ve inorganik iyon gibi kapama reaktifinin spesifik özellik seçici adsorpsiyonu bir kristalin morfolojisini uyarlamada etkili bir yöntemdir. Bu ajanlar, Cu₂O kristallerinin şekillerinin kontrolünde baskın bir rol oynarlar ve

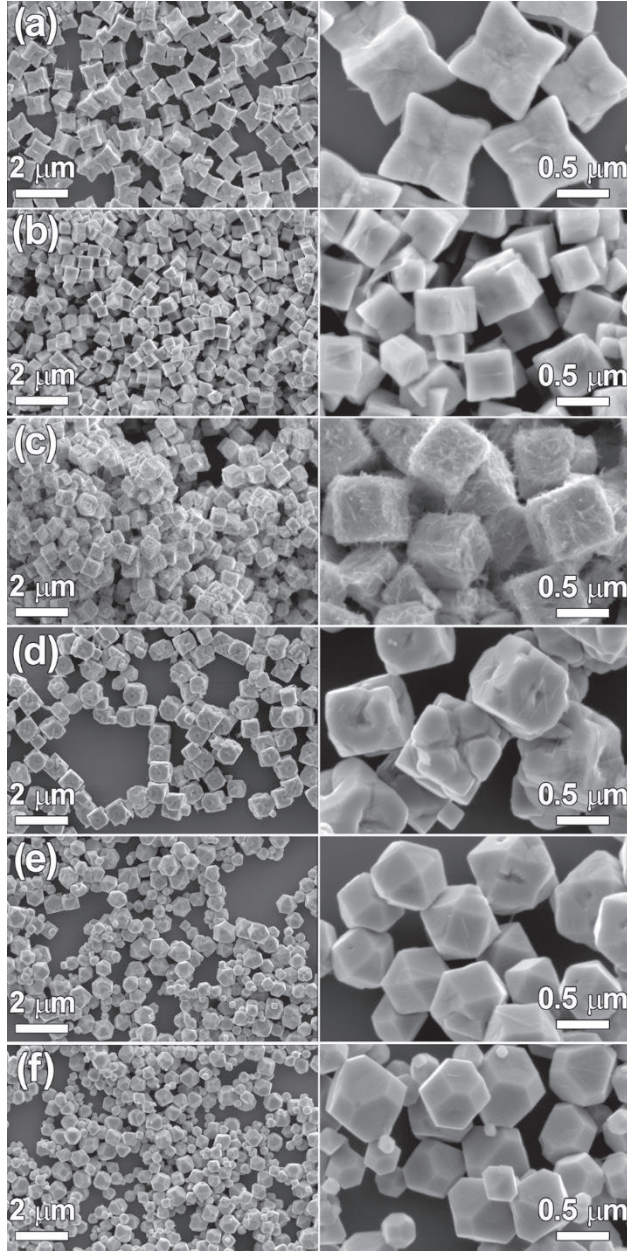
nanokristallerinin rasyonel tasarımı ve istenen yüzey özelliklerine sahip sentezi için bir kılavuz sağlayabilirler. Kinetik bir bakış açısından, bir kristalin şekil evrimi, çekirdeklenme ve büyüme sırasında farklı yüzlerin büyüme oranlarına büyük ölçüde bağlıdır [Sun et al., 2018]. İndirgeme türlerinin ayarlanmasıyla farklı denge dışı mimariler üretilebilir, bu da çekirdeklenme ve büyüme biçimini büyük ölçüde etkileyebilir. Bununla birlikte, kinetik kontrol her zaman birkaç karmaşık faktör içerir, bu yüzden yüz yapısı ve kinetik faktör arasındaki ilişki belirsiz kalabilmektedir.

Kristal büyümesinin morfolojisinin, her kristal yüzeyin nispi büyüme oranı ile karar verilen iç yapının dış yansıması olduğu bilinmektedir. Bugüne kadar, kristalin morfolojik evrimini doğru bir şekilde açıklayacak net veya mükemmel bir teori ortaya konmamıştır. Ancak Cu_2O kristalinin büyüme mekanizmasını açıklamak için hem Bravais yasası hem de Gibbs-Wulff'un büyüme teorisi birlikte düşünülmelidir. Bravais yasasının ana maddesi, kristalin son şeklinin en yüksek yüzey atomik yoğunluklarına sahip kristal yüzlerden oluşması gerektiğidir. Genellikle, kristal yüzün normal yönde büyüme hızı, yüzey atomik yoğunluğu ile ters orantılıdır ve bu nedenle kristal yüzün hızlı normal yönde büyüme hızı, son morfolojide azalacak ve hatta yok olacaktır. Gibbs-Wulff'un büyüme teorisi, kristal yüzeylerin toplam enerjilerinin sabit sıcaklık ve hacim koşulları altında minimum olması durumunda, karşılık gelen formun denge kristal şekli olduğunu ve kristal yüzeyin büyüme hızının kristal yüzey enerjileri ile orantılı olduğunu açıklar [Dobrushin et al, 1992; Sun et al., 2018].

Genel olarak, farklı üretim teknikleri kullanılsa da, reaksiyonun başlangıcında, küresel Cu_2O kristal çekirdeği oluşmaktadır. Cu_2O kristal çekirdeğinin yüzeyi, yüksek indeksli kristalografi düzlemleri içerir. Kristal çekirdek bu şekilde büyür ve kristal yüzeyin enerjisini azaltır. Çeşitli yüzlerin büyüme oranları farklı olduğundan çok yüzlü bakır oksit partikülleri elde edilmektedir. Denge koşulu altında inorganik kristaller oluştuğunda, kristal şekli yüzey enerjilerinin nispi sırasına göre belirlenir. Bravais yasasına ve Gibbs-Wulff'un büyüme teorisine göre, küp için yüzey enerjilerinin sırası şu şekildedir: $\{111\} < \{100\} < \{110\}$ ve $\{111\}$ ve $\{100\}$ yüzü son şekilde kolayca korunur. Cu_2O mikro kristallerinin oluşumu aşağıdaki geçici adımlara bölünebilir: (a) bir çekirdeklenme merkezinden çok modlu çerçevelerin fraktal büyümesi (uzay genişlemesi); (b) çerçevelerin yer talimatına göre mikro kristal yapı bloklarının bağlanması (boşluk işgal); (c) kristal içi gözeneklilik ortadan kaldırıldığında daha büyük kristal polihedronların oluşumu (boşluk optimizasyonu).

Kristalin şekli, farklı yüzlerin büyümesinin etkileşimi yoluyla dinamik olarak elde edilir ve bağıl büyüme oranı ile belirlenir. Hızlı büyüme yönleri kaybolma eğilimindedir, yavaş yavaş büyüyen yüzeyler kararludur ve kristal büyümesini domine eder. Yavaş büyüyen yüzeyler, en

düşük yüzey enerjisine ve en yüksek atomik paketlenmeye sahip, en güçlü şekilde bağlanmış yüzeylerdir. Şekil 2.4'ten de görüldüğü gibi, Cu_2O nanoyapılarının morfolojisi, elektrokimyasal birikim sırasında seçilen parametrelere kuvvetli bir şekilde bağlıdır [Argibay et al., 2015]. Temel olarak, Cu_2O tanecik/kristalit boyutunun, çözeltinin pH ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği önceki çalışmalar ile ortaya konmuştur [Wang et al., 2007; Pasa et al., 2017; Ravichandiran et al., 2019; Vivas et al., 2019]. Özellikle çözelti pH değerine bağlı olarak farklı kristal yapılarının elde edildiği bilinmektedir. Çözelti pH değeri 4.8 olduğunda yıldız şeklinde, pH 5.8 olduğunda ise dallanmış yapıda Cu_2O elde edildiği Li ve ark. tarafından bildirilmiştir [Li et al., 2016]. Nian ve ark. yaptığı çalışmada, pH değeri 9'a yükseldiğinde 4 köşeli piramit yapısı, pH 12 değerinde ise tepesi kesik piramit yapısında Cu_2O nanoyapılarının oluştuğu gözlenmiştir [Nian et al., 2009]. Sonuç olarak, pH arttıkça, OH^- türlerinin adsorpsiyonu daha hızlı olmakta, bu da daha fazla O atomunun bağlanmasına ve daha yüksek O yoğunluğu olan yüzeylerin büyümesini kolaylaştırmaktadır. Böylece termodinamik açıdan daha kararlı bir yapıya sahip Cu_2O nanoyapıları yüzey üzerinde büyümektedir.



Şekil 2.4: Cu_2O ürünlerinin morfolojik özelliklerinin karşılaştırılması. Temsili düşük (sol panel) ve yüksek (sağ panel) büyütme SEM görüntüleri, reaksiyona eklenen farklı miktarlarda $NH_2OH.HCl$ ile hazırlanan Cu_2O örneklerini göstermektedir: a) 35, b) 45, c) 55, d) 65, e) 85 ve f) 125 mL. [Argibay et al., 2015].

2.3 Cu₂O'nun Kullanıldığı Yaygın Uygulamalar

2.3.1 Yarıiletken p-n Heteroeklemler

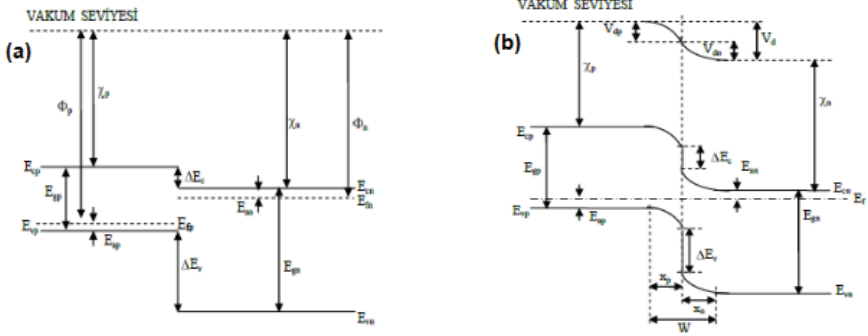
Yasak enerji bant aralıkları farklı iki yarıiletken materyalin birleşmesiyle meydana gelen eklem heteroeklem denir. Heteroeklemin p-tipi bölgesi ile n-tipi bölgesi aynı tür yarıiletken materyal ise bu tür eklem homoeklem olarak isimlendirir. Homoeklemlerin üretimi kolay ve maliyeti ucuz olmasına rağmen bu tür eklemelerin kullanımı ile verimli devre elemanlarının üretimi mümkün değildir. Heteroeklemlerin ise üretimi zor olmasına rağmen bu tür eklemeler ile çok verimli ve hızlı elektronik ve optoelektronik devre elemanları üretmek mümkündür [Kitai, 2011].

p-n yapının fiziki çeşitli uyumsuzluklardan dolayı oldukça karmaşıktır. Eklemdeki yapısal ve periyodik ani değişimlerin sebep olduğu örgü uyumsuzluğu, ısıl yayılım uyumsuzluğu ve bileşenler arası difüzyondan dolayı ara-yüzey enerji durumları oluşabilir [Kuş, 2010]. Bir p-n heteroeklemin ara-yüzeyindeki enerji bant yapısı, heteroeklemin akım-iletim mekanizmasını anlamada büyük rol oynar. Herhangi bir heteroeklemin enerji bant yapısı, ara-yüzey durumlarının var olmadığı durumda bu yapıyı oluşturan iki yarıiletken malzemenin elektron ilgisine (χ), yasak enerji bant aralığına (E_g) ve iş fonksiyonuna (ϕ) bağlıdır. Verilen bir yarıiletken için elektron ilgisi, bir elektronu Fermi seviyesinden (E_f) malzemenin dışında vakum seviyesine götürmek için gerekli enerji olarak tanımlanır. İş fonksiyonu ise, bir elektronu iletkenlik bandının en alt seviyesinden (E_c) vakum seviyesine taşımak için gerekli enerji olarak ifade edilir. Bu üç parametreden elektron ilgisi ve bant aralığı, p-n heteroekleminde kullanılan p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin temel özelliklerine bağlıdır ve katkılama miktarı ile değişmez. Diğer taraftan, iş fonksiyonu katkılama oranına bağlı bir parametredir.

İdeal bir heteroeklem için 1960 yılında Anderson tarafından bir model önerilmiş ve bu model heteroeklemler için temel oluşturmuştur [Anderson, 1960]. Bu modelde materyal özelliklerindeki ani değişimin ara yüzeyde süreksizlikleri oluşturduğu ve bunun eklemdeki taşıyıcı iletiminde önemli rol oynadığı kabul edilmiştir. Bu model ara-yüzey durumlarını ve çift kutup katmanlarını ihmal etmektedir [Anderson, 1960]. Bir diğer önemli model olan Oldham ve Milnes [1964] modelinde ara-yüzey durumlarının enerji bant yapısı üzerindeki etkileri dahil edilmiştir. Bir başka modelde ise, Van Ruyven [1964], ara-yüzey etkilerinin olduğu ve olmadığı durumlar için çeşitli tip heteroeklemlerin bant yapısını teorik olarak sunmuştur.

İki yalıtılmış yarıiletkenin eklem oluşturulmadan önceki bant yapısı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Bu bant yapısı $\chi_n > \chi_p$, $\phi_n > \phi_p$ ve $E_{gn} > E_{gp}$

olacak şekilde seçilerek çizilmiştir. E_{an} ve E_{ap} sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarıiletkenin aktivasyon enerjileri (iletim bandı ve Fermi seviyeleri arasındaki enerji mesafesi) olup, katkılama miktarı değiştiğinde değişebilir. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerinin elektron ilgileri ve yasak enerji aralıkları katkılama miktarı ile değişiklik göstermez, sabittir.



Şekil 2.5: a) Yalıtılmış iki farklı yarıiletkenin eklem oluşturmadan önceki bant yapısı, b) Eklem oluştuktan sonraki bant yapısı (Isısal dengede) [Kitai, 2011].

Yapının elektriksel özelliklerini belirleyen akım-gerilim ve kapasite-gerilim karakteristikleridir. Bunlar yardımıyla yapının, ideallik faktörü, taşıyıcı yoğunlukları ve mobilite gibi parametreleri bulunur ve aynı zamanda cihazın kullanılabilirliğini belirlemeyi de sağlar. Bu özellikler bir heteroyapının oluşum şekline ve yapıyı oluşturan iki yarıiletkenin katkılama miktarına kuvvetli bir şekilde bağlıdır [Kuş, 2010]. p-n heteroeklemlerin akım-gerilim karakteristiklerini açıklamak için kullanılan modeller:

- i) Difüzyon
- ii) Emisyon
- iii) Emisyon-Yeniden birleşme
- iv) Tünelleme
- v) Tünelleme-Yeniden birleşme

şeklindedir.

2.3.2 İnce Film Transistör (TFT)

Bakır oksit, yüksek p-tipi hareketlilik değerlerine sahip birkaç oksitten biri olduğundan, TFT'ler bir kanal yarı iletkeni olarak Cu_2O kullanılarak test edildi. Cu_2O bazlı bir TFT üretimini bildiren ilk yayın,

Matsuzaki ve ark. (2008) tarafından yayınlanmış ve burada tek bir Cu_2O kristalinin epitaksiyel olarak $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de MgO üzerinde büyütüldüğünü ve boşluk hareketliliğinin (mobilite) $90\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gibi yüksek bir değer gösterdiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, TFT bir p-kanal operasyonu göstermiş olsa bile, açma-kapama oranı ve etkin hareketlilik sırasıyla sadece 6 ve $0.26\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ idi. Zou ve ark. (2010)'daki araştırmasında, $\text{P}(\text{O}_2) = 0.6\text{ Pa}$ ile saf O_2 'de darbeli lazer biriktirme ile biriktirilen Cu_2O için sonuçlar önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Başka bir çalışma, Cu_2O 'nun $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye değişen sıcaklıklarda, 2×10^{-6} Torr taban basıncı altında 7 dakika süreyle tavlmasına odaklanmaktadır [Sohn et al.,2013]. Çalışmada boşlukların hareketlilik değerleri, düşük konsantrasyonda $47.5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, yük taşıyıcıları $2.95 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ ve görünür bölgede % 55 geçirgenlik değerleri elde edilmiştir [Sohn et al.,2013].

İlk çözelti bazlı p-tipi transistör, 2013 yılında spin kaplama kullanılarak sol-jel ve ardından iki tavlama aşaması ile elde edilmiştir. N_2 'deki ilk tavlama sırasında, ince bir metalik Cu filmi oluşturuldu ve daha sonra O_2 'de ikinci tavlama ile Cu_2O 'ya oksitlenmiştir. Bu cihazda, bir CuO tabakası bir yalıtkan olarak işlev görmüş, $\text{P}(\text{O}_2) = 0.04\text{ Torr}$ 'da tavllanmış filmler için hareketlilik $2.2\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak sunulmuştur [Kim et al.,2013].

2.3.3 Güneş Pili (PV)

Daha yüksek verimlilik / maliyet oranına sahip güneş pillerine sahip olmak için, kullanılan malzemelerin ideal olarak bol olması ve düşük maliyetli ve ölçeklenebilir teknikler kullanılarak üretilmesi gerekir. Bu bağlamda, başta Si, Fe, Cu, O, S olmak üzere yeryüzünde bol elementlere ve bunların talebi karşılamak için yeterli enerji üretme teorik kapasitelerine dayanan kararlı inorganik yarı iletkenlerin kullanımına yönelik yakın zamanda bir itici güç olmuştur [Wadia et al.,2009].

Cu_2O , bol miktarda olduğundan, toksik olmadığından ve Cu_2O bazlı tek bağlantılı hücreler için teorik olarak elde edilebilen maksimum verimler yaklaşık %20 olduğundan, yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [Olsen et al.,1982]. Bununla birlikte, Cu_2O , 2.17eV enerjili bant aralığı, spektrumun mavi ve yeşil bölümlerine düşmesini sınırlayarak, tek bir Cu_2O bazlı güneş pilinin potansiyelini önemli ölçüde azaltır. Bir çözüm olarak bakır oksit, tandem hücre adı verilen üst üste yığılmış farklı bant aralıklarından birkaç hücreyi birleştirerek bir PV malzemesi olarak kullanılabilir. Her hücre, spektrumun farklı bir bölümünü absorbe eder ve bant aralığı ışık geliş yönünde azalır. Bu nedenle, her bir hücre, bant aralığına daha yakın fotonları emer ve bu da üretilen elektron-boşluk çiftlerinin daha düşük ısillaşmasına neden olur. Tandem hücreler, tek bir bant aralıklı hücre için %31 olan Shockley-Queisser sınırının aksine, iki

hücreli yığın için %42.5 ve üç hücreli yığın ardışık hücre için % 47.5 teorik verimlilik sınırına izin verir [Green, 2003].

N-tipi Cu_2O elde etmenin zorluğu, n- Cu_2O /p- Cu_2O tipinin verimli bir homoeklemini yapmak mümkün olmadığından elde edilebilecek maksimum verimleri sınırlayan ana faktördür. Üretilen n-tipi Cu_2O ile ilgili bazı raporlar olmasına rağmen, n-tipi karakterin kökeni tam olarak belirlenmemiştir ve bu tür malzemelerle hazırlanan homoeklem hücreleri çok düşük verimlilikler sergilemiştir [Xiong et al.,2011].

Bu gerçek, bir heteroeklem oluşturmak için Cu_2O ile uyumlu bir bant yapısı sunan farklı bir n-tipi yarı iletken kullanılarak aşılabilir. Bir n-tipi yarı iletken oksit olarak ZnO , p-tipi emici malzeme olarak işlev görecektir olan Cu_2O ile birleştirilebilir. Bu iki oksit yarı iletkeninin kombinasyonu, oksit bazlı bir güneş pili için geniş çapta araştırılmıştır. Fonksiyonel cihazlar tarafından elde edilen maksimum değer, $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ bağlantısı için yalnızca %4.12 iken [Nishi et al.,2013], $\text{MgF}_2/\text{ZnO}:\text{Al}/\text{Zn}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ heteroekleminde son çalışmalarda %8.1'e yükseltmiştir [Tadatsugu et al.,2016]. Ayrıca, bu verimlilik kaydı, onlarca mikron aralığında büyük taneler üreten, tane sınırlarının fraksiyonunu azaltan ve hareketliliği artıran termal olarak oksitlenmiş Cu_2O ile elde edilmiştir. Ancak bu teknik 1000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden sanayileşmeye uygun değildir. Bu nedenle, değerler hala tahmin edilen verimlilikten uzaktır ve büyük ölçekli üretim için uygun değildir.

3. SONUÇ

Son yıllarda, fonksiyonelliği ve verimi yüksek metal oksit nanoyapıların, farklı uygulamalar için özelliklerinin kolayca ayarlanarak farklı çözümler oluşturması, teknolojik açıdan çok büyük önem taşımaktadır. Bunu kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleştirmek için en uygun ve en ucuz üretim yönteminin belirlenmesi önem arz etmektedir. Cu_2O metal oksit yarıiletkeninin istenilen amaca uygun optiksel, elektriksel ve yapısal özellikler göstermesi arzu edilen bir durumdur. Öte yandan, Cu_2O nanoyapılarının üretimi için kullanılan alttaş/taşıyıcının seçimi de malzemenin kullanılacağı uygulama için dikkatle seçilmelidir. Cu_2O nanoyapısının farklı alttaşlar üzerinde üretimi yaygın bir şekilde yapılsa da, Cu_2O ile yüksek örgü uyumuna sahip ve geniş yüzey alanı sunan malzemeler daha ayrıntılı araştırılmalıdır. Deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile, Cu_2O nanoyapılarının morfolojik, optiksel ve elektriksel özelliklerinin nasıl değiştiği, alttaşın bu yapı ile uyumu ve bu yapıya sağladığı yapısal, optiksel ve elektriksel katkı incelenerek, güneş pili ve foto-detektör gibi ileri teknolojik uygulamalar için, özellikleri ayarlanabilen fonksiyonel bir malzeme elde edilmiş olacaktır.

4. REFERANSLAR

- Anderson, R.L.**, 1960, Germanium-Gallium Arsenide heterojunctions, IBM J. Res. Dev. 4:283-287pp.
- Argibay, E., Bao, X-Q., Abreu, C.R., Cerqueira, M.F., Petrovykh, D.Y., Liu, L. and Kolen'ko, Y.V.**, 2015, Up-scaling the Synthesis of Cu₂O Submicron Particles with Controlled Morphologies for Solar H₂ Evolution from Water, Journal of Colloid and Interface Science, 456 (15), 219-227pp.
- Biccari, F., Malerba, C., Mittiga, A.**, 2009, Defects and Doping in Cu₂O: General Properties and Applications, No. 688774, 1–28.
- Brandt, I. S.; Martins, C. A.; Zoldan, V. C.; Viegas, A. D. C.; Dias Da Silva, J. H.; Pasa, A.**, 2014, A. Structural and Optical Properties of Cu₂O Crystalline Electrodeposited Films. Thin Solid Films, 562, 144-151pp.
- Crepelliere, J., Lunca Popa, P., Bahlawane, N., Leturcq, R., and Werner, F.**, 2016, Transparent conductive CuCrO₂ thin films deposited by pulsed injection metal organic chemical vapor deposition: up-scalable process technology for an improved transparency/ conductivity trade-of, J. Mater. Chem. C, 4:4278-4287pp.
- Deuermeier, J.; Wardenga, H. F.; Morasch, J.; Siol, S.; Nandy, S.; Calmeiro, T.; Martins, R.; Klein, A.; Fortunato, E.**, 2016, Highly Conductive Grain Boundaries in Copper Oxide Thin Films. J. Appl. Phys. 119 (23) 235303.
- Dobrushin RL, Kotecky R, Shlosman S.**, 1992, American Mathematical Society. Providence, RI; (<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.505.2108&rep=rep1&type=pdf>)
- Green, M. A.** 2003, Third Generation Photovoltaics; Springer series in photonics; Springer Berlin Heidelberg.
- Han, S.; Niang, K. M.; Rughoobur, G.; Flewitt, A. J.**, 2016, Effects of Post-Deposition Vacuum Annealing on Film Characteristics of P-Type Cu₂O and Its Impact on Thin Film Transistor Characteristics. Appl. Phys. Lett. 109 (17), 2-7pp.
- Hodby, J. W., Jenkins, T. E., Schwab, C., Tamura, H., and Trivich, D.**, 1976, Cyclotron Resonance of Electrons and of Holes in Cuprous Oxide, Cu₂O. J. Phys. C Solid State Phys. 9(8):1429–1439pp.
- Ikenoue, T.; Sakamoto, S.; Inui, Y.**, 2014, Fabrication and Characteristics of P-Type Cu₂O Thin Films by Ultrasonic Spray-Assisted Mist CVD Method. Jpn. J. Appl. Phys. 53, 4-7pp.
- Khedekar, V.V., and Bhanage, B.M.**, 2016, Simple electrochemical synthesis of cuprous oxide nanoparticles and their application as a non-enzymatic glucose sensor, Journal of The Electrochemical Society, 163(6):248-251pp.

- Kim, S. Y.; Ahn, C. H.; Lee, J. H.; Kwon, Y. H.; Hwang, S.; Lee, J. Y.; Cho, H. K. P.**, 2013, Channel Oxide Thin Film Transistors Using Solution-Processed Copper Oxide. 5 (7), 2417-2421pp.
- Kitai, A.**, 2011, Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes, the role of the PN junction, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, United Kingdom, 333p.
- Kuş, F.Ö.**, 2010, Bakır Oksit/Çinko Oksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, ANKARA ÜNİVERSİTESİ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 119s.
- Lai, G., Wu, Y., Lin, L., Qu, Y., and Lai, F.**, 2013, Low resistivity of N-doped Cu₂O thin films deposited by rf-magnetron sputtering, Applied Surface Science, 285:755-758pp.
- Lee, Y.S., Winkler, M.T., Siah, S.C., Brandt, R., and Buonassisi, T.**, 2011, Hall mobility of cuprous oxide thin films deposited by reactive direct-current magnetron sputtering, Applied Physics Letters, 98:192115.
- Li G., Huang Y., and Fan Q.**, 2016, Effects of bath pH on structural and electrochemical performance of Cu₂O. Ionics (Kiel) 22, 2213-2223 pp.
- Liao, L., Yan, B., Hao, Y.F., Xing, G.Z., Liu, J.P., Zhao, B.C., Z. X. Shen, Z.X.**, 2009, P-type electrical, photoconductive, and anomalous ferromagnetic properties of Cu₂O nanowires, Appl. Phys. Lett., 94:113106.
- Matsuzaki, K.; Nomura, K.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H.** 2008, Epitaxial Growth of High Mobility Cu₂O Thin Films and Application to P-Channel Thin Film Transistor. Appl. Phys. Lett. 93 (20), 202107.
- Mizuno, K., Izaki, M., Murase, K., Shinagawa, T., Chigane, M., Inaba, M., Tasaka, A., and Awakura, Y.**, 2005, Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu₂O films, Journal of The Electrochemical Society, 152(4):179-182pp.
- Mohamad Fariza, B.; Sasano, J.; Shinagawa, T.; Nakano, H.; Watase, S.; Izaki, M.**, 2011, Electrochemical Growth of (0001)-N-ZnO Film on (111)-P-Cu₂O Film and the Characterization of the Heterojunction Diode. J. Electrochem. Soc. 158 (10), D621.
- Muñoz-Rojas, D.; Jordan, M.; Yeoh, C.; Marin, A. T.; Kursumovic, A.; Dunlop, L.; Iza, D. C.; Chen, A.; Wang, H.; MacManus-driscoll, J. L.**, 2012, Growth of 5 cm²V⁻¹s⁻¹ Mobility , P-Type Copper (I) Oxide (Cu₂O) Films by Fast Atmospheric Atomic Layer Deposition (AALD) at 225 ° C and below. AIP Adv. 2 (4), 42179.
- Murali, D. S.; Kumar, S.; Choudhary, R. J.; Wadikar, A. D.; Jain, M. K.; Subrahmanyam, A.**, 2015, Synthesis of Cu₂O from CuO Thin Films: Optical and Electrical Properties. AIP Adv., 5 (4), 47143.
- Nandy, S., Banerjee, A., Fortunato, E., Martins, R. A.**, 2013, Review on Cu₂O and Cu-Based P-Type Semiconducting Transparent Oxide Materials: Promising Candidates for New Generation Oxide Based Electronics. Rev. Adv. Sci. Eng., 2(4):273–304pp.

- Nasirpour, F.**, 2017, *Electrodeposition of Nanostructured Materials* (C. 62), Springer, Switzerland, 333p.
- Nian J-N, Tsai C-C, Lin P-C, and Teng H.**, 2009, Elucidating the conductivity-type transition mechanism of p-type Cu_2O films from electrodeposition. *J Electrochem Soc*, 156, pp567-573.
- Nishi, Y.; Miyata, T.; Minami, T.** 2013, The Impact of Heterojunction Formation Temperature on Obtainable Conversion Efficiency in N-ZnO/p- Cu_2O Solar Cells. *Thin Solid Films*, 528, 72-76pp.
- Nolan, M., and Elliott, S. D.**, 2008, Tuning the Transparency of Cu_2O with Substitutional Cation Doping. *Chem. Mater.*, 20(17):5522–5531pp.
- Oldham, W.G. and Milnes, A.G.**, 1964, Interface states in abrupt semiconductor, *Solid State Electron.* 7:153-165pp.
- Olsen, L. C.; Addis, F. W.; Miller, W.** 1982, Experimental and Theoretical Studies of Cu_2O Solar Cells. *Sol. Cells* 7 (3), 247-279pp.
- Pang, H., Zhang, L., Li, Q., and Xue, H.**, 2018, Fabrication of Cu_2O -based materials for Lithium-Ion Batteries, *ChemSusChem*, 11:1581-1599pp.
- Park, J. H. and Natesan, K.**, 1993, Oxidation of Copper and Electronic Transport in Copper Oxides. *Oxid. Met.*, 39(5–6):411–435pp.
- Pasa, A. A., Brandt, I. S., Tumelero, M. A., Pelegrini, S., and Zangari, G.**, 2017, Electrodeposition of Cu_2O : growth, properties, and applications. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 21(7):1999-2020pp.
- Ravichandiran, C., Sakthivelu, A., Davidprabu, R., Valanarasu, S., Kathalingam, A. and Ganesh, V.**, 2019, In-depth study on structural, optical, photoluminescence and electrical properties of electrodeposited Cu_2O thin films for optoelectronics: An effect of solution pH, *Microelectronic Engineering*, 210:27-34pp.
- Shi, H., Yu, K., Wang, Y., Wang, Q., and Zhu, Z.**, 2012 Shape evolution, photoluminescence and degradation properties of novel Cu_2O micro/nanostructures, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. and Process.*, 108:709–717pp.
- Sohn, J.; Song, S.-H.; Nam, D.-W.; Cho, I.-T.; Cho, E.-S.; Lee, J.-H.; Kwon, H.-I.** 2013, Effects of Vacuum Annealing on the Optical and Electrical Properties of P-Type Copper-Oxide Thin-Film Transistors. *Semicond. Sci. Technol.* 28 (1), 15005.
- Suda, S., Fujitsu, S., Koumoto, K., and Yanagida, H.**, 1992, The Effect of Atmosphere and Doping on Electrical Conductivity of CuO , *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31:2488–2491pp.
- Sun, S., Zhang, X., Yang, Q., Liang, S., Zhang, X., and Yang, Z.**, 2018, Cuprous oxide (Cu_2O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications, *Progress in Materials Science*, 96:111–173pp.
- Tadatsugu, M.; Yuki, N.; Toshihiro, M.** 2016, Efficiency Enhancement Using a $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}$ Thin Film as an N-Type Window Layer in Cu_2O -Based Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Express*, 9 (5), 52301.
- Van Ruyven, L.J.**, 1964, Technische Hogeschool, Thesis, Eindhoven, Netherlands.

- Verwey E.J.W., and Overbeek J.T.G.**, 1948, Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier Publishing Company Inc., Amsterdam.
- Vivas, L., Chi-Duran, I., Enríquez, J., Barraza, N., and Singh, D.P.**, 2019, Ascorbic acid based controlled growth of various Cu and Cu₂O nanostructures, Mater. Res. Express, 6, 065033.
- Wadia, C.; Alivisatos, P.; Kammen, D. M.** 2009, Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. Environ. Sci. Technol. 43 (6), 2072-2077pp.
- Wang, L.C., Tacconi, N.R., Chenthamarakshan, C.R., Rajeshwar, K., and Tao, M.**, 2007, Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior, Thin Solid Films, 515:3090-3095pp.
- Wang, Y.; Miska, P.; Pilloud, D.; Horwat, D.; Mücklich, F.; Pierson, J. F.**, 2014, Transmittance Enhancement and Optical Band Gap Widening of Cu₂O Thin Films after Air Annealing. J. Appl. Phys. 115 (7), 2-7pp.
- Xiong, L.; Huang, S.; Yang, X.; Qiu, M.; Chen, Z.; Yu, Y.** 2011, P-Type and N-Type Cu₂O Semiconductor Thin Films: Controllable Preparation by Simple Solvothermal Method and Photoelectrochemical Properties. Electrochim. Acta, 56 (6), 2735-2739pp.
- Zhai, T., Fang, X., Liao, M., Xu, X., Zeng, H., Yoshio, B., and Golberg, D.**, 2009, A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. Sensors, 9(8):6504-6529pp.
- Zhang, J. T., Liu, J. F., Peng, Q., Wang, X., and Li, Y. D.**, 2006, Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors, Chem. Mater., 18:867–871pp.
- Zou, X.; Fang, G.; Yuan, L.; Li, M.; Guan, W.; Zhao, X.** 2010, Top-Gate Low-Threshold Voltage P-Cu₂O Thin-Film Transistor Grown on SiO₂/Si Substrate Using a High-κ HfON Gate Dielectric. IEEE Electron Device Lett. 31 (8), 827-829pp.
- Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., Balendhran, S., O'Mullane, A. P., Zhuiykov, S., and Kalantar-Zadeh, K.**, 2012, Enhancing the current density of electrodeposited ZnO-Cu₂O solar cells by engineering their heterointerfaces. Journal of Materials Chemistry, 22(40):21767-21775pp.
- Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullane, A. P., and Kalantar-Zadeh, K.**, 2014, Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications. Journal of Materials Chemistry C, 2(27):5247-5270pp.

Bölüm 3

**HERBİSİT, İNSEKTİSİT VE FUNGİSİTLERİN
TOPRAKTA ÜREAZ AKTİVİTESİNE OLAN
ETKİLERİNE GENEL BİR BAKIŞ**

Burak KOÇAK¹

¹ Burak Koçak, Arş. Gör. Dr., Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, <https://orcid.org/0000-0003-4144-6079>

1. GİRİŞ

1.1. Pestisitler ve Çeşitleri

Çevre Koruma Ajansı (EPA), pestisitleri, zararlı organizma olarak tanımlanan herhangi bir türün uzaklaştırılmasında, öldürülmesinde veya kontrolünde kullanılan maddeler olarak tanımlamaktadır. Bunlar insan eliyle yapılmış olan organik kimyasallar olup tarlalarda ve çim alanlarda yabancı otların, bitkisel ürünlerle beslenen böcekler, kemiriciler, mantarlar, bakteriler ve diğer organizmalar gibi istenmeyen veya zararlı haşerelerin kontrolünde ve yok edilmesinde kullanılmakta ve sentezlenmektedir. Pestisitler pek çok farklı türde sınıflandırılmaktadırlar: kontrol edilmek istenen hedef organizmalarına göre (Tablo 1), kullanılan kimyasalın yapısına göre (Gevao vd., 2000) veya barındırdığı sağlık tehlikesinin derecesine veya tipine göre. Ayrıca pestisitler insanlara, diğer hayvanlara ve organizmalara karşı potansiyel toksisitelerine göre kısıtlı kullanım (sadece pestisit uygulamasında eğitilmiş olan sertifikalı kişiler tarafından satın alınabilir ve uygulanabilir) veya genel kullanım şekline göre de sınıflandırılabilirler (Gianfreda ve Rao, 2011).

Tablo 1 Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) pestisit sınıflandırması (<http://www.epa.gov/pesticides>)

Kategori	Kontrol Şekli
Akarisitler	Bitkiler veya hayvanlar üzerinde beslenen akarların öldürülmesinde kullanılmaktadır.
Algisitler	Yüzme havuzlarındaki ve su tanklarındaki alglerin kontrolünde kullanılmaktadır.
Bakterisitler	Evlerde, okullarda ya da hastane ekipmanlarında bakterilerin yok edilmesinde kullanılmaktadır.
Fungisitler	Gıdalarda ve tarla bitkilerine etki eden mantarların kontrolünde ya da yok edilmesinde kullanılmaktadır.
Herbisitler	Bitkileri, yabancı otları ve çim bitkilerini öldürmede veya kontrolünde kullanılmaktadır.
Insektisitler	Böceklerin büyümesinin önlenmesinde veya öldürülmesinde kullanılmaktadır.
Nematisitler	Nematodların (mikroskopik, bitki kökleriyle beslenen solucan benzeri organizmalar) öldürülmesinde kullanılmaktadır.
Rodentisitler	Farelerin ve diğer kemiricilerin öldürülmesinde veya bu canlıların gıdalara, tarım veya yem bitkilerine verebilecek zararların önlenmesinde kullanılmaktadır.

Pestisitler son yıllarda artan yiyecek üretimine oldukça büyük katkılar sağlamıştır. 1960'dan beri, pestisit kullanımı 15 kattan 20 kata,

gübre kullanımı, sulanabilen alan ve ekili alanlar sırasıyla 7, 2 ve 1 kat artmasıyla dünyanın pirinç, buğday ve mısır verimi ortalaması iki kattan fazla artmıştır (Oerke, 2006). Küresel olarak yıllık yaklaşık 3 milyon ton pestisit uygulanmakta bu da 40 milyar dolara tekabül etmektedir (Pimentel, 2009). Avrupa Birliği'nde neredeyse 500 aktif madde pestisit kullanımı için onaylanmış ve yıllık yaklaşık olarak 374.000 ton pestisit satışı yapılmaktadır (Silva vd., 2019).

Pestisitlerin bitkisel verimdeki yararları ve ekonomiyle olan ilişkilerine rağmen, yoğun ve yaygın pestisit kullanımı ciddi çevresel ve sağlık endişelerine yol açmaktadır. Agrokimyasalların yaygın kullanımı sonucu meydana gelen kirlilik toprak için önemli bir tehdit haline gelmiş (Stolte vd., 2016) ve gerçekte bu durum toprak çevresiyle bağlantılı olan Birleşmiş Milletler'in Sürdürülebilir Gelişim Hedefleri'nin pek çoğunu etkileyebilmektedir (Pérez ve Eugenio, 2018). Toprak kontaminasyonu, toprak fonksiyonlarına, toprak biyoçeşitliliğine ve gıda güvenliğine ve ayrıca kontaminantların rüzgar ve su erozyonlarıyla alan dışı taşınmasına olan endişeleri arttırmaktadır Böyle alan dışına taşınım, ekosistemlerin işlevselliğini bozabilir ve insanların ve hedef olmayan organizmaların toprak kontaminantlarına maruz kalmasına neden olabilir (Pérez ve Eugenio, 2018; Silva vd., 2019).

Bir pestisit kasten veya kazara (Örneğin, kazara dökülme, endüstriyel ve evsel atıklarla) çevreye yayılırsa, tüm çevresel etmenlere yani suya, havaya, toprağa, sedimentlere ve biyokütleyle etkileyebilmektedir (Cheng, 1990). Çevrede bulunan pestisitlere ne olacağını pek çok faktör etkilemektedir. Bunlar temel olarak pestisit kimyasal yapısı değişmeden hedef alandan uzaklaştığı transfer süreçleri (Örneğin, volatilizasyon, sprey sürüklenmesi, çözülmüş veya absorbe olmuş durumdan kaçma, yıkanma, absorpsiyon ve bitki uzaklaştırılması, temel olarak toprak kolloid yüzeylerine sorpsiyon ve desorpsiyon) ve pestisidin kimyasal yapısının çok önemli bir biçimde değiştiği veya tamamen basit ve toksik olmayan bileşiklere mineralize olduğu ayrışma ve parçalanma süreçleridir (Bollag ve Liu, 1990). Bu nedenle, pestisitler toprakta hızlı bir şekilde parçalanabilir veya farklı toprak mikroalanlarında geniş çeşitli konsantrasyonlarda varlıklarını sürdürebilirler (Gianfreda ve Rao, 2011)

Modern tarım, insektisitleri, fungusitleri, herbisitleri ve diğer pestisitleri içeren sentetik olarak üretilen çok çeşitli kimyasal maddelere bağımlıdır (Zhang vd., 2011). Sentetik bir pestisit çevreye yayıldığında, yaklaşık %0.1'i hedef organizmaya ulaşırken kalan %0.99'u lokal metabolizma veya enzimatik aktivitelere müdahale etmekte ve besin döngüsüne katılarak insan sağlığına etkilemektedir (Ramudu vd., 2011). Toprak pek çok serbest enzimi, immobilize olmuş ekstraselüler enzimleri ve mikrobiyal hücrelerde bulunan enzimleri içeren canlı dinamik bir

sistemdir. Organik madde ayrışmasında ve besin döngülerinde önemli bir rol oynayan toprak enzimleri toprak kalite indikatörlerindedir (Garcia-Ruiz vd., 2008; Mishra ve Behera, 2008). Bu nedenle, toprak enzim aktiviteleri açısından pestisitlere toprağın biyolojik tepkilerinin araştırılması elzemdir (Deborah vd., 2013).

1.2. Toprakta Enzim Aktivitesinin Önemi

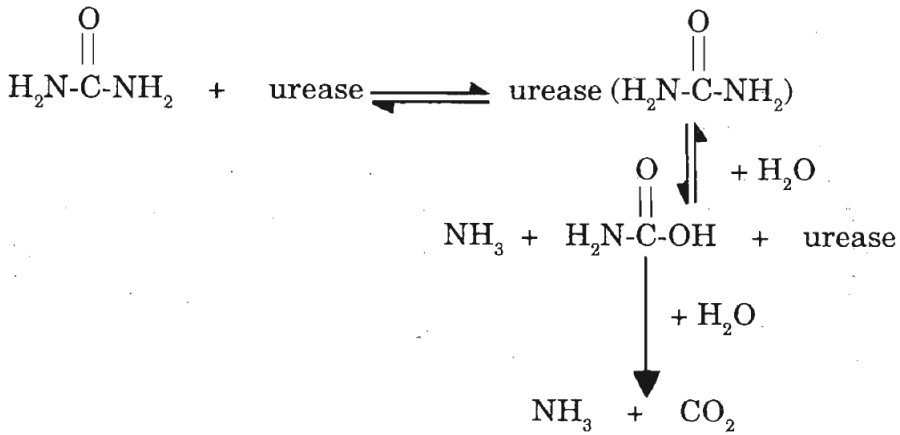
Enzimler yaşamsal faaliyetlerin en önemli aktivatörlerindedir ve toprakta olduğu gibi toprak sağlığının ve çevresinin sürdürülebilirliğinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Das ve Varma, 2010). Toprağın enzimatik aktivitesi, temelde mikrobiyal kökenli olup hücre içi, hücreyle ilişkili veya serbest halde bulunmaktadır (Cenkseven vd., 2017). Toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik bileşenlerinin eşsiz dengesi toprak sağlığının sürdürülebilirliğine katkı sağlamaktadır. Toprak sağlığının değerlendirilmesinde tüm bu bileşenlerin indikatörlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Toprağın bozulması, insan, hayvan ve bitki sağlığı için endişe oluşturmaktadır çünkü hava, yer altı ve yüzey suları yanlış yönetilmiş ve kontamine olmuş topraklar tarafından olumsuz bir şekilde etkilenmektedirler (Singer ve Ewing, 2000). Toprak, karasal çevrenin bir parçası olduğu ve tüm karasal yaşam formlarını desteklediği sürece, toprağın korunması yüksek önem arz etmektedir ve bu bağlamda toprak enzim aktivitelerinin detaylı olarak anlaşılması toprağın sağlıklı kalmasında önemli bir faktördür (Das ve Varma, 2010).

Toprağın biyolojik aktivitesi, toprakta yaşayan canlı hücrelerde ve bu hücrelerin dışında bulunan pek çok enzimin beraber aktiviteleriyle sağlanmaktadır. Bu enzimler enerji transferi, besin döngüsü, çevre kalitesi ve bitkisel verimlilikle (Dick, 1994, 1997) ilişki içindedirler ve bu nedenle onların aktiviteleri toprak verimliliği ve sürdürülebilirliği ile ilişkilidirler (Nannipieri, 1994). Toprak kalitesiyle ilişkili olan özelliklerinin belirlenmesi (bunlar yönetim uygulamaları ve çevresel stresten etkilenmektedir) sürdürülebilirlik ve çevresel değişimlerin takip edilmesine yardımcı olmaktadır. Toprak enzim aktiviteleri toprak kalitesine uygun indikatörler olduğu belirtilmiştir. Günümüzde toprak enzim aktivitelerinin belirlenmesindeki pek çok sorun çözülmüştür (Gianfreda ve Ruggiero, 2006). Toprak mikrobiyal aktivitesinin bir ölçüsü olarak toprak enzimleri, besin döngüleri ve dönüşümleriyle çok sıkı bir ilişki içerisinde olup ksenobiyotik maddelerin varlığı gibi antropojenik faktörlerin yol açtığı değişimlere hızlı bir şekilde cevap verebilmektedirler (Gianfreda ve Bollag, 2002; Gianfreda vd., 2005). Ayrıca, toprak enzim aktiviteleri toprak bozulma derecesini ölçümünde kullanılan ilk ve hassas indikatörleri olarak kabul edilmekte ve bundan dolayı kirliliğin toprak

kalitesine olan etkisinin belirlenmesinde uygun olduğu ifade edilmiştir (Dick, 1997; Dick ve Tabatabai, 1993; Trasar-Cepeda vd., 2000).

1.3. Toprakta Üreaz Aktivitesi

Üreaz enzimi toprağa uygulanan üre gübresinin amonyak (NH₃) ve karbondioksite (CO₂) parçalanmasında sorumlu olup (Şekil 1) aynı anda toprak pH'nın yükselmesine neden olmaktadır (Byrnes ve Amberger, 1988; Dharmakeerthi ve Thenabada, 1996). Bu da NH₃ volatilizasyonu ile atmosfere hızlı bir N kaybına yol açmaktadır (Simpson ve Freney, 1988; Simpson vd., 1984). Toprak üreazı, hem hücre içi hem de hücre dışı enzimi olarak bitkilerden ve mikroorganizmalardan köken almaktadır (Mobley ve Hausinger, 1989). Öte yandan, bitkilerden veya mikroorganizmalardan ekstrakte edilen üreaz toprakta proteolitik enzimler tarafından hızlı bir şekilde parçalanmaktadır (Zantua ve Bremner, 1977). Bu da toprakta üreolitik aktivitenin önemli bir parçasının hücre dışı üreaz tarafından yürütüldüğünü ve bu aktivitenin immobilizasyon yoluyla organik ve mineral toprak kolloidlerinde stabilize olduğunu göstermektedir (Das ve Varma, 2010).



Şekil 1. Ürenin amonyak ve karbondioksite dönüşümü (urease:üreaz, Dharmakeerthi ve Thenabada, 1996)

2. Pestisitlerin Üreaz Aktivitesine Olan Etkileri

2.1. Herbisitler

Herbisitler yabancı otların kontrolünde kullanılan kimyasal maddelerdir (Bacmaga, vd., 2015a). Ancak bu karışımlardan bazıları kalıcı olduklarından ve canlı organizmalara zarar verdiklerinden çevre için tehlikeli olabilmektedirler. Kontrolsüz bir durumda toprağa geçerse, herbisitler tarımsal bitkilerin köklerine absorbe edilebilirler ve bunu

takiben besin zincirine transfer olabilirler. Toprakta, herbisitler biyolojik olarak ayrışmaktadırlar (Tao ve Yang, 2011; H. B. Zhang vd., 2006).

Meher vd. (2021) arazi koşullarında kumlu killi ve pH 6,8 olan bir toprağa 9 farklı herbisidin (azimsulfuron, bispyribac sodium, flucetosulfuron, penoxsulam, cyhalofop-butyl, fenoxaprop-p-ethyl, ethoxysulfuron, XR-848 benzyl ester, bensulfuron methyl ve pretilachlor) farklı kombinasyonlarını karıştırdıktan 10 ve 30 gün sonra toprakta üreaz aktivitesine olan etkilerini araştırmışlardır. 10. günde herbisit uygulanan topraklarda kontrole göre üreaz aktivitesinin azaldığını ve 30. Günde önemli düzeyde bir değişimin olmadığını saptamışlardır. Herbisit uygulamaları arasında en yüksek üreaz aktivitesinin fenoxaprop-p-ethyl + ethoxysulfuron uygulamasında olduğunu bulmuşlardır.

Zhang vd. (2021) bir herbisit olan QYM201'i 0,1, 1 ve 5 mg/kg toprak dozlarında kahverengi tınlı bir toprağa (organik madde: 20,5 g/kg toprak, toplam azot:% 0,11 ve pH 6,7) ve kireçli siyah bir toprağa (organik madde: 27,6 g/kg toprak, toplam azot:% 0,18 ve pH 7,9) karıştırmışlardır. Karışımları sabit sıcaklık (25°C) ve nem (tarla maksimum su tutma kapasitesinin %60'ı kadarı) koşullarında inkübe ettikten sonra inkübasyonun 0., 5., 10., 20., 30. ve 45. günlerinde üreaz aktivitesini belirlemişlerdir. QYM201'in üreaz aktivitesini inhibe ettiğini ve bu herbisit yüksek dozlarının inhibisyon etkilerinin düşük dozlara göre daha belirgin olduğunu bulmuşlardır. En düşük üreaz aktivitesini inkübasyonun 10. gününde 5 mg/ kg toprak dozunda olduğunu ve bu dozun kontrole göre %30,4 düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Borozan vd. (2020) chlorsulfuron (CIS), amidosulfuron (AMS) ve tifensulfuron (TIS) herbisitlerini tavsiye edilen normal dozunu (ND), bu dozun 2 katı (2ND) ve 5 katını Romanya'da çernozem toprağına (killi tınlı, pH 6,45, toplam azot 0,156%) karıştırmışlardır. Çalışmada bu üç herbisidin farklı dozlarının toprakta üreaz aktivitesine olan etkilerini laboratuvar ve arazi koşullarında araştırmışlardır. CLS ve AMS'nin normal dozu üreaz enzim aktivitesini bozmadığını ve TIS'in ND ve 5ND dozları hem arazi hem de laboratuvar koşullarında kontrolden önemli bir biçimde düşük olduğunu ($P<0.05$) bulmuşlardır. CLS'nin 2ND dozu laboratuvar koşullarında toprak üreaz aktivitesini önemli bir biçimde arttırdığını ($P<0,05$) bulmuşlardır.

Kumar vd. (2020) pirinç tarlalarında sıklıkla kullanılan bispyribac sodium herbisidinin tavsiye edilen dozu (BS, 35 g/ha) ve bunun iki katını (ÇBS, 70 g/ha) killi tınlı bir toprağa karıştırdıktan sonra bu karışımları $30\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 30 gün boyunca inkübe etmişlerdir. İnkübasyonun 1., 3., 7., 15. ve 30. günlerinde toprakta üreaz aktivitesini ölçmüşlerdir.

Herbisidin her iki dozunun 30 gün boyunca üreaz aktivitesini kontrole göre önemli bir biçimde azalttığını bulmuşlardır ($P<0,05$).

Sun vd. (2020) bir herbisit olan mesotrione'in farklı dozlarını (0, 20, 50 ve 100 mg/kg toprak) bir ferralsol toprağına (44,9% kil, 8,6% silt, 46,5% kum, organik madde %1,03, toplam azot 0,84 g/kg toprak, pH 4,92) karıştırmışlardır. Araştırmacılar bu karışımları 21°C'de ve toprağın maksimum satürasyon değerinin %40'ında nemlendirerek 30 gün boyunca saksılarda inkübe etmişlerdir. Mesotrione dozları üreaz aktivitesini 11,9–23,2% arasında azalttığını ve 20 ve 100 mg/kg toprak dozlarının önemli bir azalmaya ($P<0,05$) neden olduğunu bulmuşlardır.

Chlorimuron-ethyl geniş spektrumlu bir sulfonilurea herbisiti olup geniş yapraklı ve buğdaygil yabancı otların kontrolünde kullanılmaktadır (Wang vd., 2013; Xiong vd., 2013). Zhu vd. (2018) bu herbisitinin 3 farklı dozunu (0, 0,1 ve 1 mg/kg) tınlı bir toprağına (organik madde: %3,7, toplam azot: %0,077 ve pH:7,6) iki farklı tuz konsantrasyonu (%0 ve %1) altında karıştırmışlardır. Bu karışımları saksılar içinde yerleştirdikten sonra bezelye (*Pisum sativum* Linn.) yetiştirmişlerdir. Karışımları 35 gün boyunca inkübe etmişler ve her 5 günde bir defa üreaz aktivitesini belirlemişlerdir. Chlorimuron-ethyl'in tuzsuz koşullarda toprak üreaz aktivitesine önemli bir etkisinin olmadığını ancak tuzlu koşulda bu aktivitenin önemli bir biçimde azaldığını ve bu koşulda bu herbisitinin üreaz aktivitesini etkilemediğini bulmuşlardır.

Bacmaga vd. (2015b) kumlu tınlı bir toprağına üç farklı herbisidin (Alister Grande 190 OD, Fuego 500 SC and Lumax 537.5 SE) teknik dozu ve bu dozun 0, 20, 40, 80 ve 160 katı kadarını karıştırdıktan sonra sabit sıcaklık (25°C) ve nem (su kapılar kapasitesinin %50'si kadar) koşullarında 160 gün boyunca inkübe etmişlerdir. İnkübasyonun 20., 40., 80. ve 160. günlerinde toprakta üreaz aktivitesini ölçmüştür. Enzim aktivitesini en fazla inhibe eden faktörün Fuego 500 SC herbisidinin 160 katı kadarı olduğunu ve bu dozun kontrole göre %13,39 azalttığını bulmuşlardır. Herbisitlerden Lumax 537.5 SE bu enzim aktivitesinin arttırırken Fuego 500 SC azalttığını belirlemişlerdir.

2.2. İsektisitler

İsektisitler böcekleri öldürmede kullanılan tüm toksik maddelerdir. Bunlar kültürü yapılan bitkileri istila eden veya belli coğrafik bölgelerde hastalık taşıyan böcekleri kontrol ve elimine etmek için kullanılmaktadır. Yaklaşık 10000 böcek türü bitkilerle beslenmekte ve bunun 700 kadarı dünya çapında insanlığın besinini oluşturan bitkilere hem arazi de hem de depolarda zarar vermektedirler (Bolognesi ve Merlo, 2011).

Campolo vd. (2020) üç turunç türünün esansiyel yağlarını (limon, mandalina ve tatlı portakal) insektisit formülasyonu olarak 0,1 mg/g kuru toprak olarak ve referans uygulama olarak iki insektisit olan spinosad (0,8 mg/g kuru toprak) ve chlorpyrifos'u (20 mg/g kuru toprak) tarla dozlarında İtalya'da bir toprağa (kum, silt, ve kil içerikleri sırasıyla %66, %17 ve %16, organik karbon: %1,4 ve toplam azot %0,06) karıştırmışlardır. Karışımlar $27 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de ve su tutma kapasitesinin %50 oranında nemlendirilerek 4 gün boyunca inkübe edilmiştir ve inkübasyonun sonunda toprakta üreaz aktivitesi belirlenmiştir. Sonuçta esansiyel yağ formülasyonlarının ve spinosad'ın üreaz aktivitesine önemli bir etkisi olmadığını buna karşın chlorpyrifos'un bu enzim aktivitesini kontrole göre önemli bir biçimde azalttığını bulmuşlardır.

Chlorantraniliprole (CTP) lepidoptera, coleopera, diptera ve hemipteran böceklerine karşı etkili bir insektisit olup böceğin ryanodin reseptörlerine etki etmektedir (Lahm vd., 2007). Sahu vd. (2019) CTP'nin tavsiye edilen tarla dozunu (TD, 40 g aktif madde/ha) ve bu dozun iki katı kadarını (2TD, 80 g aktif madde/ha) Hindistan'da alüvyal bir toprağa (kum %30, silt:%18 ve kil: %52, organik karbon: %0,71, toplam azot:%0,07, pH:5,68) ve kırmızı bir toprağa (kum:%67, silt:%15 ve kil:%18, organik karbon: %0,41, toplam azot: %0,05, pH: 5,57) karıştırmışlardır. Karışımlar saksı denemesiyle kurulduktan sonra 0., 1., 3., 7., 15., 21., 30., 45. ve 60. günlerde toprakta üreaz aktivitesini belirlemişlerdir. Sonuçta, üreaz aktivitesi bakımından uygulamalar arasında önemli bir fark bulunmadığını, bu aktivitenin zamanla arttığını ve en yüksek ve en düşük aktivitenin sırasıyla TD dozunda ve kontrolde olduğunu bulmuşlardır.

Raimondo vd. (2019) geniş spektrumlu bir insektisit olan lindane'yi son konsantrasyonu 2 mg/kg olacak şekilde killi (organik karbon: %0,61, toplam azot: %0,07, pH: 7,3), kumlu (organik karbon: 0,58, toplam azot: %0,04 ve pH: 6,2) ve siltli tın (organik karbon: %0,80, toplam azot: %0,10) topraklara aktinobakteri kültürüyle beraber karıştırmışlardır. Karışımları 14 gün boyunca 30°C 'de inkübe etmişlerdir ve inkübasyonun 0., 7. Ve 14. günlerinde topraktaki üreaz aktivitesini ölçmüşlerdir. Sonuçta, üreaz aktivitesinin 0,88 ile 27,01 $\mu\text{g N-NH}_4/\text{g toprak/sa}$ arasında değiştiğini ve lindane'in bu üç toprakta önemli bir etkisinin olmadığını belirlemişlerdir.

Mahapatra vd. (2017) sistemik bir insektisit olan imidacloprid'i tavsiye edilen tarla dozunda (25 g aktif madde/ha, TD), bunun dozun 2 (2TD), 5 (5TD) ve 10 (10TD) katı kadarını Hindistan'da kumlu killi tınlı bir toprağa (organik karbon: %0,599 ve pH: 7,43) karıştırmışlardır. İnsektisit uygulamasından 2 saat sonra (0), 1., 3., 5., 7., 10., 15., 21., ve 30. günlerde toprakta üreaz aktivitesini belirlemişlerdir. Sonuçta, üreaz aktivitesinin zamanla arttığını, imidachloropid uygulamasının bu aktiviteyi olumsuz

bir biçimde etkilediğini ve uygulamalar arasında önemli bir fark olduğunu bildirmişlerdir.

Franco-Andreu vd. (2016) geniş spektrumlu organofosfat bir insektisit olan chlorpyrifos'u tavsiye edilen tarla dozunu (TD), bunu yarısını (0.5TD) ve 2 katı kadarını (2TD) kumlu killi tınlı bir toprağa (organik madde: %1,72, toplam azot: %0,09 ve pH: 7,9) karıştırmışlardır. Karışımları $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de ve toprağın su tutma kapasitesinin %60'ı oranında nemlendirerek 120 gün boyunca inkübe etmişlerdir. İnkübasyonun 5., 12., 26., 59., 79., 100., ve 120. Günlerinde üreaz aktivitesini ölçmüşlerdir. Sonuçta chlorpyrifos'un üreaz aktivitesine toksik bir etkisi olduğunu bulmuşlardır.

2.3. Fungisitler

Fungisitler bir mantarı öldüren, uzaklaştıran, önleyen veya azaltan ajanlardır. Bitkilerdeki koruma görevlerine göre: meydana gelen enfeksiyon koruyucu veya önleyici olarak, spor oluşumunu önleyen antisporulant olarak ve bir enfeksiyonu takip eden bir hastalığın gelişmesini inhibe eden iyileştirici olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bitkilerdeki hareketine bağlı olarak kontakt ve sistemik olarak da kategorize edilmişlerdir. Farklı etki mekanizmalarıyla çok sayıda aktif madde fungusit olarak kullanılmaktadır. Tek etkili fungusitler sadece, mantardaki metabolik bir yolda tek bir noktada ya da mantarın ihtiyaç duyduğu önemli tek bir enzim veya proteinde aktiftirler. Çoklu etkili fungusitler ise mantarın bünyesindeki birçok farklı metabolik alanları etkilemektedirler (Bolognesi ve Merlo, 2011)

Wang vd. (2020) Çin'in kuzeydoğusunda yaygın olarak kullanılan ve sistemik bir fungusit olan azoxystrobin'i daha önce bu insektiside hiç maruz bırakılmamış bir toprağa (kil: %28,3, silt: %71,2, kum: %0,6, organik karbon: %1,69, toplam azot: %0,11 ve pH: 5.6) farklı dozlarda (0, 2, 25 ve 50 mg/kg) karıştırmışlardır. Karışımlar $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de ve maksimum tarla su tutma kapasitesinin %70'i oranında nemlendirilerek 35 gün boyunca inkübe etmişlerdir. İnkübasyonun 7., 14., 28. ve 35. günlerinde toprakta üreaz aktivitesini ölçmüşlerdir. 7. Günde üreaz aktivitesinin en yüksek dozda kontrolden önemli bir biçimde yüksek olduğunu, 14., 21. ve 35. günlerde 25 ve 50 mg/kg dozlarının kontrolden önemli bir biçimde düşük olduğunu bulmuşlardır. Sonuçta, insektisidin dozunun arttıkça üreaz aktivitesinin azaldığını ifade etmişlerdir.

Pyraclostrobin (PYR), mitokondriyal sitokrom-b ve sitokrom-c1'in inhibe ederek mantar solunumunu engelleyen ve yaygın olarak kullanılan bir fungusittir (Zhang vd., 2017). C. Zhang vd. (2019), fluvo-aquic bir toprakta (kil: %22,4, silt: %57,5, kum: %20,1, organik karbon: %0,77, toplam azot: 76,9 mg/kg ve pH: 7,95) bu fungusiti 0,1, 1,0 ve 2,5 mg/kg olacak şekilde karıştırmışlardır. Karışımları 25°C 'de ve su tutma

kapasitesinin %60'ı oranında nemlendirerek 48 gün inkübe etmişlerdir. İnkübasyonun 7., 14., 21., 28. ve 48. Günlerinde toprakta üreaz aktivitesini belirlemişlerdir. 7. ve 28. Günlerde kontrole göre fungusit dozlarının stabil kaldığını bulmuşlardır. 14. ve 21. günlerde 0,1 mg/kg dozunun önemli bir biçimde arttığını ve 1,0 ve 2,5 mg/kg dozlarının stabil kaldığını belirlemişlerdir. Genel olarak fungusit dozlarının üreaz aktivitesine olan etkilerinin değişmediğini ifade etmişlerdir.

Propiconazole, pek çok patojenik mantara karşı kullanılan geniş spektrumlu bir triazole fungusittir (Satapute ve Kaliwal, 2018). Satapute vd. (2019) bu fungusitin farklı dozlarını (1,0, 5,0, 10,0, 15,0 ve 20,0 kg/ha) kırmızı (Organik karbon: %1,58, toplam azot: 146,70 kg/ha ve pH:6,75) ve siyah (Organik karbon: %0,34, toplam azot: 152,71 kg/ha ve pH:8,94) kumlu tınlı topraklara karıştırmışlardır. Karışımları 28°C'de ve su tutma kapasitesinin %55'i oranında nemlendirerek 4 hafta boyunca inkübe etmişler ve haftalık olarak üreaz aktivitesini ölçmüşlerdir. 15,0 ve 20,0 kg/ha dozlarının bir hafta sonra üreaz aktivitesini inhibe ettiğini ve 10 kg/ha dozunun bu aktiviteyi her iki toprakta önemli bir biçimde arttırdığını bulmuşlardır.

Tebuconazole ve Triadimenol triazol grubundan birer fungusittir. Bacmaga vd. (2019) bu üç fungusit karışımının (S+Te+TR) 4 farklı dozun (0,000, 0,092, 2,76, 13,80, ve 27,60 mg/kg) saksıda buğday (*Triticum aestivum* L. cv. Torka) yetiştirdikleri kumlu tınlı bir toprağa (organik karbon: %0,70, toplam azot:%0,086 ve pH:7,00) karıştırmışlardır. Sonuçta bu üç fungusit karışımının tüm dozlarının üreaz enzim aktivitesini önemli bir biçimde inhibe ettiğini bulmuşlardır.

Azoxystrobin bir strobilurin fungusiti olup patojenik mantarların yol açtığı bitkisel hastalıkların kontrolünde kullanılmaktadır. Geniş spektrumlu olmasından dolayı 100'den fazla ülkede 120 bitki üzerinde kayıtlı olarak kullanılmaktadır (Bai, 2007). Wang vd. (2018) bu fungusitin 4 farklı dozunu (0, 0,1, 1 ve 10 mg/kg) tınlı bir toprağa (Organik karbon: %0,96, toplam azot: 44,22 mg/kg ve pH: 5,22) karıştırmışlardır. Karışımları su tutma kapasitesinin %60'ı oranında nemlendirdikten sonra 25±2°C'de 28 gün boyunca inkübe etmişlerdir. İnkübasyonun 7., 14., 21. ve 28. günlerinde üreaz aktivitesini ölçmüşlerdir. Sonuçta, üreaz aktivitesinin ilk 14 günde inhibe olduğunu ancak 28. günde kontrole aynı düzeye ulaştıklarını bulmuşlardır.

Anuradha vd. (2016) tebuconazole ve bakır oksit fungusitlerini 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 ve 10,0 kg/ha dozlarında kırmızı kumlu tınlı (Organik madde: %0,67, toplam azot: %0,045 ve pH: 6,5) ve siyah killi (Organik madde:%1,206, toplam azot:%0,078 ve pH:6,5) topraklara karıştırmışlardır. Karışımları su tutma kapasitesinin %60'ı oranında nemlendirdikten sonra 28±4°C'de 40 gün boyunca inkübe etmişlerdir.

İnkübasyon süresince her 10 günde bir defa üreaz aktivitesini ölçmüşlerdir. 5 kg/ha dozda her iki fungusit her iki toprakta 10.günde enzim aktivitesini önemli bir biçimde arttırdığını ve bu artışın 20. Günde daha fazla olduğunu ($P<0,05$) bulmuşlardır. Üreaz aktivitesinin yüksek dozlarda (7,5 ve 10 kg/ha) önemli bir biçimde azaldığını belirlemişlerdir.

Sentetik bir piretrioid olan Cypermethrin, güveleri ve pamuk ve soya fasulyesine zarar veren böcekler gibi pek çok zararlı etmenin kontrolü amacıyla tarımda kullanılan bir insektisittir (Carriquiriborde vd. 2007). Bu insektisit düşük uygulama dozlarından ve memeli hayvanlara düşük toksisiteye sebep olduğundan gün geçtikçe organofosfatların ve karbamatların yerini almaktadır (Zhou vd., 2008). Tejada vd. (2015) bu insektisidin 0, 60, 300, 600, and 1200 g/ha (C0, C1, C2, C3 ve C4) dozlarını Typic Xerofluent (toprak A, organik madde: %0,63, toplam azot: %0.06 ve pH: 8.8) ve Xerollic Calciorthid (toprak B, organik madde: %0,11, toplam azot: %0,04 ve pH: 7,7) sınıflarındaki iki toprağa karıştırmışlardır. Karışımları su tutma kapasitesinin %30-40 oranlarında nemlendirerek $28\pm4^{\circ}\text{C}$ 'de 90 gün boyunca inkübe etmişlerdir. İnkübasyonun 3., 7., 15., 30., 45., 60., ve 90. günlerinde üreaz aktivitesini belirlemişlerdir. Sonuçta cyphermetrin insektisidinin toprak üreaz aktivitesine olumsuz bir etki yaptığını ve bu olumsuz etkinin yüksek dozlarda ve organik maddenin düşük olduğu durumlarda daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Buna ek olarak, inkübasyon süresi arttıkça toprak enzim aktivitelerinin ve mikrobiyal populasyonlarının artma sebebinin, cyphermetrin tarafından öldürülen mikroorganizmaların diğer mikroorganizmalar için bir enerji ve karbon kaynağı olarak kullanılmasından dolayı hücre çoğalmasının arttığını ifade etmişlerdir.

3. Sonuç

Son yıllarda tarımda bitkisel hastalıkların kontrolü ve gıda üretimini arttırmak amacıyla pestisit kullanımının artan bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bugün pestisitlerin artan miktarları toprakta, suda ve havada bulunabiliyor. Günümüzde yüzlerce kayıtlı pestisit bulunmasına rağmen bunların toprağın biyolojik aktivitelerine olan etkileri sınırlıdır. Üreaz aktivitesi toprağın biyolojik aktivitelerinden birisi olup azot döngüsünde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu konuyla ilgili yapılan mevcut çalışmalar laboratuvar ve arazi koşullarında olmasına karşın halen bu pestisitlerin üreaz aktivitesini nasıl etkilediği konusunda genel bir sonuç bulunmamaktadır. Pestisitlerin tavsiye edilen dozlarda kullanıldığında toprak mikroorganizmalarında küçük de olsa bir değişime yol açsa da bu maddelerin uzun dönem uygulamaları toprağın biyokimyasal dengesine müdahale edebileceği ve bu da lokal metabolizmayı ve enzimatik faaliyetleri etkileyerek toprağın verimliliğini ve üretkenliğini azaltabileceği söylenebilir.

Kaynakça

- Anuradha, B., Rekhapadmini, A., & Rangaswamy, V. (2016). Influence of tebuconazole and copper hydroxide on phosphatase and urease activities in red sandy loam and black clay soils. *3 Biotech*, 6. doi:ARTN 78 10.1007/s13205-016-0367-0
- Bacmaga, M., Borowik, A., Kucharski, J., Tomkiel, M., & Wyszowska, J. (2015a). Microbial and enzymatic activity of soil contaminated with a mixture of diflufenican plus mesosulfuron-methyl plus iodosulfuron-methyl-sodium. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 643-656. doi:10.1007/s11356-014-3395-5
- Bacmaga, M., Kucharski, J., & Wyszowska, J. (2019). Microbiological and biochemical properties of soil polluted with a mixture of spiroxamine, tebuconazole, and triadimenol under the cultivation of *Triticum aestivum* L. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(7). doi:ARTN 416 10.1007/s10661-019-7539-4
- Bacmaga, M., Kucharski, J., Wyszowska, J., Tomkiel, M., & Borowik, A. (2015b). Response of Actinomycetes, Phosphatases and Urease to Soil Contamination with Herbicides. *Ecological Chemistry and Engineering S-Chemia I Inzynieria Ekologiczna S*, 22(2), 255-267. doi:10.1515/eces-2015-0015
- Bai, Y. L. (2007). The progresses of research and development on strobilurin fungicides. *Agrochemicals*, 46(5), 289-309.
- Bollag, J. M., & Liu, S. Y. (1990). Biological Transformation Processes of Pesticides. In H. H. Cheng (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling* (Vol. 2, pp. 169-211). Madison: Soil Science Society of America.
- Bolognesi, C., & Merlo, F. D. (2011). Pesticides: human health effects. In J. O. Nriagu (Ed.), *Encyclopedia of environmental health*. (pp. 438-445). Burlington: Elsevier.
- Borozan, A. B., Lalescu, D. V., Misca, C. D., Trofim, A., Horablaga, M., Bordean, D. M., . . . Manea, D. (2020). Assesment of the Soil Urease Response to Sulfonylurea Herbicides Based on Statistical Models. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(6), 7573-7585. doi:10.15666/aeer/1806_75737585
- Byrnes, B. H., & Amberger, A. (1988). Fate of broadcast urea in a flooded soil when treated with N-(n-butyl) thiophosphoric triamide, a urease inhibitor. *Fertilizer Research*, 18(3), 221-231. doi:10.1007/BF01049572
- Campolo, O., Puglisi, I., Barbagallo, R. N., Cherif, A., Ricupero, M., Biondi, A., . . . Zappala, L. (2020). Side effects of two citrus essential oil formulations on a generalist insect predator, plant and soil enzymatic activities. *Chemosphere*, 257. doi:ARTN 127252 10.1016/j.chemosphere.2020.127252

- Carriquiriborde, P., Diaz, J., Mugni, H., Bonetto, C., & Ronco, A. E. (2007). Impact of cypermethrin on stream fish populations under field-use in biotech-soybean production. *Chemosphere*, 68(4), 613-621. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.02.051
- Cenkseven, S., Kocak, B., Kuzu, S. B., Korkmaz-Guvenmez, H., & Darici, C. (2017). Response of Microbial Activity to Addition of Nerium Oleander L. Leaves in Soil under Different Moisture Conditions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(12a), 377-385. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000419539900045
- Cheng, H. H. (1990). Pesticides in the Soil Environment—An Overview. In H. H. Cheng (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling* (Vol. 2, pp. 1-5). Madison: Soil Science Society of America, Inc.
- Das, S. K., & Varma, A. (2010). Role of enzymes in maintaining soil health. In G. Shukla & A. Varma (Eds.), *Soil Enzymology* (Vol. 22, pp. 25-42). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Deborah, B. V., Mohiddin, M. J., & Madhuri, R. J. (2013). Interaction effects of selected pesticides on soil enzymes. *Toxicology international*, 20(3), 195-200. doi:10.4103/0971-6580.121665
- Dharmakeerthi, R., & Thenabadu, M. (1996). Urease activity in soils : a review. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 24(3), 159-195.
- Dick, R. P. (1994). Soil enzyme activities as indicators of soil quality. In C. D. C. Doran J. W, B. D. F., & B. A. Stewart (Eds.), *Defining soil quality for a sustainable environment* (Vol. 35, pp. 107-124). Madison: SSSA.
- Dick, R. P. (1997). Soil enzyme activities as integrative indicators of soil health. In C. E. Pankhurst, Doube, B. M., & V. V. S. R. Gupta (Eds.), *Biological indicators of soil health*. (pp. 121-156). Oxon, UK: CAB International
- Dick, W. A., & Tabatabai, M. A. (1993). Significance and potential uses of soil enzymes. In F. B. Metting (Ed.), *Soil microbial ecology: application in agricultural and environmental management* (pp. 95-125). New York: Marcel Dekker.
- Franco-Andreu, L., Gomez, I., Parrado, J., Garcia, C., Hernandez, T., & Tejada, M. (2016). Behavior of two pesticides in a soil subjected to severe drought. Effects on soil biology. *Applied Soil Ecology*, 105, 17-24. doi:10.1016/j.apsoil.2016.04.001
- Garcia-Ruiz, R., Ochoa, V., Hinojosa, M. B., & Carreira, J. A. (2008). Suitability of enzyme activities for the monitoring of soil quality improvement in organic agricultural systems. *Soil Biology & Biochemistry*, 40(9), 2137-2145. doi:10.1016/j.soilbio.2008.03.023
- Gevao, B., Semple, K. T., & Jones, K. C. (2000). Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 108(1), 3-14. doi:Doi 10.1016/S0269-7491(99)00197-9

- Gianfreda, L., & Bollag, J. M. (2002). Isolated enzymes for the transformation and detoxification of organic pollutants. In R. G. Burns & R. P. Dick (Eds.), *Enzymes in the environment: activity, ecology, and applications* (pp. 495-538). New York: Marcel Dekker.
- Gianfreda, L., & Rao, M. A. (2011). The Influence of Pesticides on Soil Enzymes. *Soil Enzymology*, 22, 293-312. doi:10.1007/978-3-642-14225-3_16
- Gianfreda, L., Rao, M. A., Piotrowska, A., Palumbo, G., & Colombo, C. (2005). Soil enzyme activities as affected by anthropogenic alterations: intensive agricultural practices and organic pollution. *Science of the Total Environment*, 341(1-3), 265-279. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.10.005
- Gianfreda, L., & Ruggiero, P. (2006). Enzyme activities in soil. In P. S. Nannipieri, K. (Ed.), *Nucleic acids and proteins in soil* (Vol. 8, pp. 257-311). Berlin: Springer.
- Kumar, U., Behera, S., Saha, S., Das, D., Guru, P. K., Kaviraj, M., . . . Nayak, A. K. (2020). Non-target effect of bispyribac sodium on soil microbial community in paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189. doi:ARTN 110019 10.1016/j.ecoenv.2019.110019
- Lahm, G. P., Stevenson, T. M., Selby, T. P., Freudenberger, J. H., Cordova, D., Flexner, L., . . . Benner, E. A. (2007). Rynaxypyr (TM): A new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent and selective ryanodine receptor activator. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17(22), 6274-6279. doi:10.1016/j.bmcl.2007.09.012
- Mahapatra, B., Adak, T., Patil, N. K. B., Pandi, G. P. G., Gowda, G. B., Jambhulkar, N. N., . . . Jena, M. (2017). Imidacloprid application changes microbial dynamics and enzymes in rice soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 123-130. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.06.013
- Meher, S., Saha, S., Tiwari, N., Panneerselvam, P., Munda, S., Mahapatra, A., & Jangde, H. K. (2021). Herbicide-Mediated Effects on Soil Microbes, Enzymes and Yield in Direct Sown Rice. *Agricultural Research*. doi:10.1007/s40003-020-00536-6
- Mishra, S., & Behera, N. (2008). Amylase activity of a starch degrading bacteria isolated from soil receiving kitchen wastes. *African Journal of Biotechnology*, 7(18), 3326-3331.
- Mobley, H. L. T., & Hausinger, R. P. (1989). Microbial Ureasases - Significance, Regulation, and Molecular Characterization. *Microbiological Reviews*, 53(1), 85-108. doi:Doi 10.1128/Mmbr.53.1.85-108.1989
- Nannipieri, P. (1994). The potential use of soil enzymes as indicators of productivity, sustainability and pollution. In C. E. D. Pankhurst, B. M. & V. V. S. R. G. Gupta, P. R.d (Eds.), *Soil biota: management in sustainable farming systems*. (pp. 238-244). East Melbourne: CSIRO.
- Oerke, E. C. (2006). Crop losses to pests. *Journal of Agricultural Science*, 144, 31-43. doi:10.1017/S0021859605005708

- Pérez, A. P., & Eugenio, N. R. (2018). Status of local soil contamination in Europe. In: Publications Office of the EU: Luxemburgo.
- Pimentel, D. (2009). Pesticides and Pest Control. In R. Peshin & A. K. Dhawan (Eds.), *Integrated Pest Management: Innovation-Development Process: Volume 1* (pp. 83-87). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Raimondo, E. E., Aparicio, J. D., Briceno, G. E., Fuentes, M. S., & Benimeli, C. S. (2019). Lindane Bioremediation in Soils of Different Textural Classes by an Actinobacteria Consortium. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(1), 29-41. doi:10.1007/s42729-018-0003-7
- Ramudu, A. C., Mohiddin, G. J., Srinivasulu, M., Madakka, M., & Rangaswamy, V. (2011). Impact of fungicides chlorothalonil and propiconazole on microbial activities in groundnut (*Arachis hypogaea* L.) soils. *International Scholarly Research Notices*, 2011.
- Sahu, M., Adak, T., Patil, N. B., Pandi, G. G. P., Gowda, G. B., Yadav, M. K., . . . Jena, M. (2019). Dissipation of chlorantraniliprole in contrasting soils and its effect on soil microbes and enzymes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 180, 288-294. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.05.024
- Satapute, P., Kamble, M. V., Adhikari, S. S., & Jogaiah, S. (2019). Influence of triazole pesticides on tillage soil microbial populations and metabolic changes. *Science of the Total Environment*, 651, 2334-2344. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.099
- Satapute, P. P., & Kaliwal, B. B. (2018). Burkholderia Sp. Strain BBK_9: A Potent Agent for Propiconazole Degradation. In E. D. Bidoia & R. N. Montagnolli (Eds.), *Toxicity and Biodegradation Testing* (pp. 87-103). New York, NY: Springer New York.
- Silva, V., Mol, H. G. J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2019). Pesticide residues in European agricultural soils - A hidden reality unfolded. *Science of the Total Environment*, 653, 1532-1545. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.441
- Simpson, J. R., & Freney, J. R. (1988). Interacting processes in gaseous nitrogen loss from urea applied to flooded rice fields. In E. Pushparajah, A. Husin, & A. T. Bachik (Eds.), *Proceedings of international symposium on urea technology and utilization* (pp. 281-290). Kuala Lumpur: Malaysian Society of Soil Science.
- Simpson, J. R., Freney, J. R., Wetselaar, R., Muirhead, W. A., Leuning, R., & Denmead, O. T. (1984). Transformations and Losses of Urea Nitrogen after Application to Flooded Rice. *Australian Journal of Agricultural Research*, 35(2), 189-200. doi:Doi 10.1071/Ar9840189
- Singer, M. J., & Ewing, S. (2000). Soil quality In M. E. Sumner (Ed.), *Handbook of soil science* (pp. 271-298). Boca Raton, FL: CRC.
- Stolte, J., Tesfai, M., Oygarden, L., Kvaerno, S., Keizer, J., Verheijen, F., . . . Hessel, R. (2016). *Soil threats in Europe: status, methods, drivers*

and effects on ecosystem services: deliverable 2.1 RE CARE project (9279540181). Retrieved from

- Sun, Y. B., Wang, L., Xu, Y. M., Liang, X. F., & Zheng, S. N. (2020). Ecotoxicological Effect of Mesotrione on Enzyme Activity and Microbial Community in Agricultural Soils. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(2), 3525-3541. doi:10.15666/aer/1802_35253541
- Tao, L., & Yang, H. (2011). Fluroxypyr biodegradation in soils by multiple factors. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1-4), 227-238. doi:10.1007/s10661-010-1508-2
- Tejada, M., Garcia, C., Hernandez, T., & Gomez, I. (2015). Response of Soil Microbial Activity and Biodiversity in Soils Polluted with Different Concentrations of Cypermethrin Insecticide. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(1), 8-19. doi:10.1007/s00244-014-0124-5
- Trasar-Cepeda, C., Leiros, M. C., Seoane, S., & Gil-Sotres, F. (2000). Limitations of soil enzymes as indicators of soil pollution. *Soil Biology & Biochemistry*, 32(13), 1867-1875. doi:Doi 10.1016/S0038-0717(00)00160-7
- Wang, F. H., Li, X. Y., Zhu, L. S., Du, Z. K., Zhang, C., Wang, J., . . . Lv, D. D. (2018). Responses of Soil Microorganisms and Enzymatic Activities to Azoxystrobin in Cambisol. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(6), 2775-2783. doi:10.15244/pjoes/81086
- Wang, J. J., Zhang, H. W., Zhang, X. L., Qin, S. H., Tan, H. B., & Li, X. Y. (2013). Effects of long-term chlorimuron-ethyl application on the diversity and antifungal activity of soil *Pseudomonas* spp. in a soybean field in Northeast China. *Annals of Microbiology*, 63(1), 335-341. doi:10.1007/s13213-012-0479-7
- Wang, X. H., Lu, Z. B., Miller, H., Liu, J. H., Hou, Z. G., Liang, S., . . . Borch, T. (2020). Fungicide azoxystrobin induced changes on the soil microbiome. *Applied Soil Ecology*, 145. doi:ARTN 103343 10.1016/j.apsoil.2019.08.005
- Xiong, M. H., Hu, Z. G., Zhang, Y., Cheng, X. S., & Li, C. Y. (2013). Survival of GFP-tagged *Rhodococcus* sp D310-1 in chlorimuron-ethyl-contaminated soil and its effects on the indigenous microbial community. *Journal of Hazardous Materials*, 252, 347-354. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.02.054
- Zantua, M. I., & Bremner, J. M. (1977). Stability of urease in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 9, 135-140.
- Zhang, C., Wang, J., Zhang, S., Zhu, L. S., Du, Z. K., & Wang, J. H. (2017). Acute and subchronic toxicity of pyraclostrobin in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 188, 510-516. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.025
- Zhang, C., Zhou, T. T., Zhu, L. S., Juhasz, A., Du, Z. K., Li, B., . . . Sun, Y. (2019). Response of soil microbes after direct contact with pyraclostrobin

in fluvo-aquic soil. *Environmental Pollution*, 255. doi:ARTN 113164
10.1016/j.envpol.2019.113164

Zhang, F. W., Qiao, Z. H., Yao, C. T., Sun, S., Liu, W. T., & Wang, J. X. (2021). Effects of the novel HPPD-inhibitor herbicide QYM201 on enzyme activity and microorganisms, and its degradation in soil. *Ecotoxicology*, 30(1), 80-90. doi:10.1007/s10646-020-02302-4

Zhang, H. B., Luo, Y. M., Zhao, Q. G., Wong, M. H., & Zhang, G. L. (2006). Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils. *Chemosphere*, 63(4), 633-641. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.006

Zhang, W., Jiang, F., & Ou, J. (2011). Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 1(2), 125.

Zhou, S. P., Duan, C. Q., Wang, X. H., Michelle, W. H. G., Yu, Z. F., & Fu, H. (2008). Assessing cypermethrin-contaminated soil with three different earthworm test methods. *Journal of Environmental Sciences*, 20(11), 1381-1385. doi:Doi 10.1016/S1001-0742(08)62236-6

Zhu, J. W., Zhao, Y., Li, X. L., & Chen, W. H. (2018). Effects of Chlorimuron-Ethyl on Soil Microorganisms and Enzyme Activities under Moderate Salt Stress. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(4), 2358-2365. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000430372900048

BÖLÜM 4

KUANTUM GRAFLARI

Gökhan MUTLU¹

¹ Araş. Gör. Dr. Gökhan MUTLU, Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Ankara, Türkiye. gmutlu@gazi.edu.tr, ORCID ID: 0000-0002-0674-2908

GİRİŞ

Bir grafin kenarlarının reel eksenin sonlu ya da sonsuz alt aralıklarıyla eşleştirilmesiyle bir metrik graf elde edilir. Bu şekilde elde edilen metrik graf, hem bir metrik uzay hem de bir boyutlu simplikal kompleks adı verilen bir topolojik uzay yapısına sahip olur. Metrik graflar üzerinde etki eden diferansiyel operatörler uzun zamandır matematikçilerin ilgisini çekmektedir. Bu ilginin nedeni ise bu operatörlerin fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, nano teknoloji gibi alanlardaki problemlerin modellenmesinde kullanılmasıdır. Bu modellere verilecek ilk örnekler kimya alanındadır (Pauling, 1936; Griffith, 1953a; 1953b). Bu modellerle ilgili detaylı bilgi için Kuchment, (2002) incelenebilir.

Metrik graflar üzerinde etki eden diferansiyel operatörlerin fen ve mühendislik alanlarındaki uygulamalarının keşfedilmesiyle bu alandaki çalışmalar 1980'li yıllarda yoğunlaşmaya başlamıştır. Bu operatörlerin kuantum fizik alanındaki uygulamalarının keşfedilmesiyle son 20 yılda matematikçiler ve fizikçiler tarafından bu alana duyulan ilgi giderek artmıştır. Bu operatörleri Kottos ve Smilansky, (1997) kuantum kaosu modellemek için kullanmış ve bundan sonra metrik graflar üzerinde etki eden diferansiyel operatörleri ifade etmek için kuantum graf terimi kullanılmaya başlamıştır. Kuantum graflarla ilgili detaylı bilgi için Berkolaiko ve Kuchment, (2013); Kuchment, (2004; 2008) incelenebilir.

İzospektrallik ve ters problemler spektral teoreminin en önemli problemlerindedir. Ters problemler bir operatörün spektral özelliklerini kullanarak o operatörü elde etmeyi amaçlamaktadır. Kuantum graflarda izospektrallik ve ters problemlerle ilgili en önemli adım Gutkin ve Smilansky (2001) de atılmıştır. Bu çalışmada bazı koşulları sağlayan kuantum graflar için ters problemin çözülebileceği yani grafin spektrumu yardımıyla elde edilebileceği ispatlanmıştır. Bu koşullar arasında grafin sonlu ve basit olması ve kenar uzunluklarının rasyonel olarak bağımsız olması koşulları vardır.

İzospektral kuantum graflara ilk örnekler Roth, (1983) de verilmiştir. Ayrıca diskret graflar ve her bir kenarının uzunluğu aynı olan kuantum grafların spektrumları arasındaki ilişkiden yararlanarak izospektral diskret graflar yardımıyla izospektral kuantum graflar oluşturulmuştur (von Below, 2000). Bir izospektral dihedral graf çifti ise Band ve ark., (2006) da verilmiştir. Daha sonra bu çalışmadaki yöntem genelleştirilerek ve detaylandırılarak Band ve ark., (2009); Parzanchevski ve Band, (2010) da sunulmuştur. Bu çalışmalarda izospektral kuantum graflar elde etmek için bölüm kuantum grafları olarak isimlendirilen

graflar tanıtılmış ve bu grafları elde etmek için bir metot verilmiştir. Ayrıca bu çalışmalarda bir kuantum grafinin regüler gösterime bölünmesiyle elde edilen bölüm grafinin, grafin kendisine izospektral olduğu gösterilmiştir. Bu ise verilen bir grafa izospektral olan kuantum graflar yaratmak için son derece kullanışlı bir yöntem vermektedir. Ayrıca Mutlu, (2021) de her kuantum grafinin, o grafin regüler gösterime bölünmesiyle elde edilen bölüm kuantum grafi olarak elde edilebileceği gösterilmiştir.

Bu çalışma bölüm kuantum graflarıyla ilgili genel bilgileri, özellikleri ve son yıllarda bu konuyla ilgili yapılan çalışmaları derlemek amacıyla yapılmıştır. Bu çalışma 2 bölümden oluşmaktadır. 1. bölümde bölüm kuantum graflarını elde etmek için gerekli ön bilgiler verilecektir. 2. bölümde bölüm kuantum graf kavramı ifade edilecek ve bu grafları elde etme yöntemleri özetlenecektir. Ayrıca bu bölümde bazı bölüm kuantum graf örnekleri verilecektir.

1.ÖN BİLGİLER

Bu bölümde kuantum graf kavramı, kuantum grafların temel özellikleri ve lineer gösterimlerle ilgili temel tanım ve özellikler sunulacaktır.

1.1. Kuantum Graflarla İlgili Temel Bilgiler

Tanım 1.1 Elemanları köşe olarak adlandırılan ve boş olmayan V kümesi ile elemanları kenar olarak adlandırılan E kümesinden oluşan $\Gamma = (V, E)$ ikilisine bir graf adı verilir. Burada her bir e kenarı $\{u, v\}$ şeklinde sıralı olmayan bir köşe ikilisi ile eşleştirilebilir. Eğer bir $e \in E$ kenarı için $e = \{u, v\}$ oluyorsa bu durumda u ve v köşelerine e kenarının uç noktaları denir. Ayrıca bu durumda u ve v köşeleri komşudur denir ve $u \sim v$ ile gösterilir. $v \in V$ köşesine bağlı olan kenarların sayısına v köşesinin derecesi denir ve d_v ile gösterilir (Bondy ve Murty, 2008).

Tanım 1.2 $\Gamma = (V, E)$ bir graf olsun. Eğer her bir $e \in E$ kenarına pozitif bir uzunluk l_e atanırsa G ye bir metrik graf adı verilir (Berkolaiko ve Kuchment, 2013).

Bir metrik grafta her bir $e \in E$ kenarı reel eksenin $[0, l_e]$ şeklindeki sonlu ya da sonsuz bir aralığıyla eşleştirilebilir. Bu ise e kenarına bir yön atanmasına ve aynı zamanda e kenarı üzerindeki her noktaya x_e koordinatı atanmasına yol açar.

Γ metrik grafi üzerinde tanımlanan bir f fonksiyonu grafin her bir kenarı üzerinde tanımlı fonksiyonların oluşturduğu vektör değerli bir fonksiyon olarak düşünülebilir, yani

$$f = (f|_{e_1}, f|_{e_2}, \dots, f|_{e_{|E|}})$$

şeklinde. Burada her $i = 1, 2, \dots, |E|$ için

$$f|_{e_i}: [0, l_{e_i}] \rightarrow \mathbb{C}$$

biçimindedir. Ayrıca graf üzerinde tanımlı fonksiyonların L_2 uzayı tanımlanabilir. Γ metrik grafi üzerinde tanımlı ve her $e \in E$ kenarı üzerinde Lebesgue ölçülebilir, karesi integrallenebilir ve

$$\|f\|_{L_2(\Gamma)} := \sum_{e \in E} \|f\|_{L_2(e)}^2 < \infty$$

özelliğini sağlayan fonksiyonların uzayını $L_2(\Gamma)$ ile gösterelim. (Berkolaiko ve Kuchment, 2013).

Tanım 1.3 $\Gamma = (V, E)$ bir metrik graf olsun. Graf üzerinde tanımlı fonksiyonların $L_2(\Gamma)$ uzayına etki eden bir diferansiyel operatör ve grafın her köşesinde verilen sınır koşullarıyla birlikte Γ ya bir kuantum graf denir (Berkolaiko ve Kuchment, 2013). Literatürde en çok kullanılan diferansiyel operatör, grafın her bir kenarı üzerinde etki eden Schrödinger operatörüdür:

$$H: f(x_e) \rightarrow -\frac{d^2 f(x_e)}{dx_e^2} + Q_e(x_e). \quad (1.1)$$

Burada x_e koordinatı e kenarı üzerindeki koordinatı göstermektedir ve Q bir potansiyeldir. Bu çalışmada aksi belirtilmedikçe diferansiyel operatör olarak $-\Delta$ ile gösterilen ve

$$-\Delta f(x_e) = -\frac{d^2 f(x_e)}{dx_e^2}$$

şeklinde tanımlanan negatif Laplace operatörü ele alınacaktır. Bu operatörün tanımlanabilmesi için graf üzerinde tanımlı f fonksiyonunun her bir e kenarı üzerinde $H^2(e)$ uzayına ait olması gerekmektedir. Burada $H^2(e) = W_2^2(e)$ ile e kenarı üzerinde ikinci mertebeden zayıf türevleri $L^2(e)$ uzayında bulunan fonksiyonların Sobolev uzayı gösterilmektedir. $H^2(e)$ uzaylarının direkt toplamını alarak Γ üzerinde

$$H^2(\Gamma) := \bigoplus_{e \in E} H^2(e)$$

uzayını tanımlayabiliriz.

Sonlu graflar için en genel köşe koşulları matris formunda ifade edilebilir. Bunun için her bir e kenarı üzerinde $H^2(e)$ uzayına ait olan graf üzerinde tanımlı f fonksiyonunu ele alalım. v köşesine bağlı olan kenarlar e_1, e_2, \dots, e_d olsun. Bu durumda

$$F_v := \begin{bmatrix} f_1(v) \\ f_2(v) \\ \vdots \\ f_d(v) \end{bmatrix}, F_v' := \begin{bmatrix} f_1'(v) \\ f_2'(v) \\ \vdots \\ f_d'(v) \end{bmatrix},$$

vektörlerini tanımlayalım. Burada $f_i = f|_{e_i}$, $i = 1, 2, \dots, d$ dir. A_v ve B_v , $d \times d$ tipinde matrisler olmak üzere v köşesindeki en genel köşe koşulları

$$A_v F_v + B_v F_v' = 0 \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $d_v = d$ tane bağımsız koşulun varlığını garanti etmek için

$$\text{rank}(A_v | B_v) = d_v = d$$

olduğunu kabul etmeliyiz.

Her bir kenar üzerinde etki eden ve (1.1) ifadesi ile verilen H operatörü ve her köşede (1.2) eşitliğiyle verilen köşe koşullarına sahip operatöre graf Hamiltonyanı denir ve \mathcal{H} ile gösterilir. \mathcal{H} Hamiltonyanının tanım kümesi aşağıdaki özellikleri sağlayan $f \in L_2(\Gamma)$ fonksiyonlarından oluşur;

- Her $e \in E$ kenarı için $f|_e \in H^2(e)$,
- Her $v \in V$ köşesinde (2.5) köşe koşulları sağlanır.

Bu şekilde tanımlanan \mathcal{H} Hamiltonyanının (ya da Γ kuantum grafının) selfadjoint olması için gerek ve yeter koşul her $v \in V$ köşesi için

$$\text{rank}(A_v | B_v) = d_v, \quad (1.3)$$

$$A_v B_v^* = B_v A_v^* \quad (1.4)$$

koşullarının sağlanmasıdır (Berkolaiko ve Kuchment, 2013).

Literatürde en sık kullanılan köşe koşulları Neumann, Kirchoff ya da standart köşe koşulları olarak bilinen koşullardır. $\Gamma = (V, E)$ bir metrik graf olsun. Bir $v \in V$ köşesi için Neumann koşulları aşağıdaki şekilde verilir;

1. f, v köşesinde süreklidir yani v köşesine bağlı olan her e_i ve e_j kenarı için $f|_{e_i}(v) = f|_{e_j}(v)$,
2. $\sum_{e \in E_v} \frac{df}{dx_e}(v) = 0$ dır. Burada toplam v köşesine bağlı olan e kenarları üzerinden alınmaktadır ve türevler köşeden kenara giden yönde alınmaktadır.

Neumann köşe koşullarını (2.5) matris formunda yazabiliriz. Burada A_v ve B_v matrisleri $d_v \times d_v$ tipinde olup aşağıdaki gibidir:

$$A_v = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \end{bmatrix}, B_v = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix}.$$

Ayrıca literatürde Dirichlet köşe koşulları (v köşesine bağlı olan her kenar için $f(v) = 0$), δ -tip köşe koşulları, genelleştirilmiş δ -tip köşe koşulları ve δ' -tip köşe koşulları olarak bilinen köşe koşulları mevcuttur (Berkolaiko ve Kuchment, 2013).

Bir kuantum grafın bütün köşelerindeki köşe koşulları matris formunda sadece bir eşitlik yoluyla ifade edilebilir. Bunun için

$\gamma_D, \gamma_N: H^2(\Gamma) \rightarrow \mathbb{C}^{2|E|}$ operatörlerini her $f \in H^2(\Gamma)$ için aşağıdaki gibi tanımlayalım:

$$\gamma_D(f) = \begin{pmatrix} f_{e_1}(0) \\ f_{e_1}(l_{e_1}) \\ \vdots \\ f_{e_{|E|}}(0) \\ f_{e_{|E|}}(l_{e_{|E|}}) \end{pmatrix}, \gamma_N(f) = \begin{pmatrix} f_{e_1}'(0) \\ -f_{e_1}'(l_{e_1}) \\ \vdots \\ f_{e_{|E|}}'(0) \\ -f_{e_{|E|}}'(l_{e_{|E|}}) \end{pmatrix}.$$

Burada $f_i = f_{|e_i}, i = 1, 2, \dots, |E|$ dir. Bu durumda grafın bütün köşe koşulları

$$A\gamma_D(f) + B\gamma_N(f) = 0 \quad (1.5)$$

eşitliğiyle ifade edilebilir. Burada A ve B , $2|E| \times 2|E|$ tipinde matrislerdir (Band ve ark., 2018).

Teorem 1.1 $\Gamma = (V, E)$ kompakt bir metrik graf olsun. Her $e \in E$ kenarı üzerinde etki eden $-\Delta$ diferansiyel operatörü ve (1.2), (1.3) ve (1.4) eşitlikleriyle verilen köşe koşullarına sahip \mathcal{H} Hamiltonyanın spektrumu $\sigma(\mathcal{H})$, sonlu katlılığa sahip λ_i ayrık özdeğerlerinden oluşur ve $\lambda_i \rightarrow \infty, i \rightarrow \infty$ dur (Berkolaiko ve Kuchment, 2013).

1.2. Lineer Gösterimlerle İlgili Temel Tanımlar

Tanım 1.4 G bir grup ve \mathcal{L} sonlu boyutlu kompleks bir vektör uzayı olsun. \mathcal{L} vektör uzayının otomorfizmlerinin oluşturduğu grubu $GL(\mathcal{L})$ ile gösterelim. Eğer bir

$$R: G \rightarrow GL(\mathcal{L})$$

grup homomorfizması varsa R ye G grubunun bir gösterimi denir. Bu durumda \mathcal{L} uzayına R gösteriminin taşıyıcı uzayı ve bu uzayın boyutuna da R gösteriminin derecesi denir (Fulton ve Harris, 1991).

$R: G \rightarrow GL(\mathcal{L})$, G grubunun bir gösterimi olsun. Bu durumda \mathcal{L} uzayında bir grup etkisi tanımlanabilir. Bu etki her $x \in \mathcal{L}$ ve $g \in G$ için

$$g.x := R(g)x$$

şeklinde tanımlanabilir. Bu durumda \mathcal{L} uzayı bir $\mathbb{C}G$ -modül yapısına sahip olur. Tersine, eğer \mathcal{L} vektör uzayı bir $\mathbb{C}G$ -modül yapısına sahipse G grubu \mathcal{L} uzayı üzerinde etki eder. Bu durumda

$$R: G \rightarrow GL(\mathcal{L})$$

dönüşümünü her $g \in G$ için

$$R(g): \mathcal{L} \rightarrow \mathcal{L}, R(g)x := g.x$$

olarak tanımlayalım. Bu şekilde tanımlanan R dönüşümü G grubunun bir gösterimi olur. Dolayısıyla bir G grubunun gösterimleriyle $\mathbb{C}G$ -modüller arasında bire-bir eşleme vardır. Bu yüzden R gösterimi denildiğinde buna

karşılık gelen $\mathbb{C}G$ -modülü ya da $\mathbb{C}G$ -modülü denildiğinde buna karşılık gelen R gösterimi anlaşılmalıdır.

Tanım 1.5 X sonlu bir küme ve sonlu G grubu X kümesi üzerine soldan etki etsin. $\vec{e}_i = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0, 0)$ ile i -inci standart baz vektörünü gösterelim. $\{\vec{e}_x : x \in X\}$ kümesi tarafından gerilen vektör uzayını \mathcal{L} ile gösterelim. Bu durumda G grubu \mathcal{L} uzayı üzerinde lineer olarak

$$g \cdot (\sum_{x \in X} \alpha_x \vec{e}_x) = \sum_{x \in X} \alpha_x \vec{e}_{g \cdot x}$$

şeklinde etki eder. Dolayısıyla

$$R: G \rightarrow GL_n(\mathbb{C})$$

gösterimi vardır. Burada $n = |X|$ ve her $g \in G$ için $R(g)$, $n \times n$ tipinde bir permütasyon matrisidir. Dolayısıyla R ye G grubunun bir permütasyon gösterimi denir. Eğer $X = G$ ve grup etkisi olarak G grubunun kendi üzerindeki soldan çarpma etkisini alırsak yukarıdaki tanımdan

$$R_G: G \rightarrow GL_{|G|}(\mathbb{C})$$

bir permütasyon gösterimi olur. Bu permütasyon gösterimine G grubunun regüler gösterimi denir (Fulton ve Harris, 1991). Açıkça görülmektedir ki R_G regüler gösteriminin derecesi $|G|$ ve taşıyıcı uzayı $\mathbb{C}^{|G|}$ vektör uzayı ya da $\mathbb{C}G$ grup cebiridir (kompleks vektör uzayı olarak). Dolayısıyla $\mathbb{C}G$ grup cebirine ya da eşdeğer olarak R_G gösterimine G grubunun regüler gösterimi diyeceğiz. Burada G grubunun elemanları $\mathbb{C}G$ grup cebirinin bir bazını oluşturmaktadır.

Tanım 1.6 G sonlu bir grup ve

$$R: G \rightarrow GL(\mathcal{L}_R), S: G \rightarrow GL(\mathcal{L}_S)$$

G grubunun iki gösterimi olsun. Eğer

$$\varphi: \mathcal{L}_R \rightarrow \mathcal{L}_S$$

vektör uzayı homomorfizması her $g \in G$ için

$$S(g)\varphi = \varphi R(g)$$

ya da eşdeğer olarak

$$g \cdot \varphi(x) = \varphi(g \cdot x), \forall x \in \mathcal{L}_R$$

eşitliğini sağlıyorsa φ ye bir G -equivariant dönüşüm denir (Fulton ve Harris, 1991). Bütün $\varphi: \mathcal{L}_R \rightarrow \mathcal{L}_S$, G -equivariant dönüşümlerinin kümesini

$$Hom_G(\mathcal{L}_R, \mathcal{L}_S)$$

ile gösterelim. $Hom_G(\mathcal{L}_R, \mathcal{L}_S)$ bir vektör uzayıdır.

Tanım 1.8 G sonlu bir grup ve

$$R: G \rightarrow GL(\mathcal{L}_R)$$

G grubunun bir gösterimi olsun. Eğer \mathcal{L}_R uzayının G nin etkisi altında invaryant olan aşikar olmayan bir alt uzayı varsa bu durumda R gösterimi indirgenebilir denir. Aksi halde R gösterimi indirgenemezdir denir. Yani

eğer R gösterimi indirgenemez ise \mathcal{L}_R uzayının G nin etkisi altında invariant olan alt uzayları sadece $\{0\}$ ve \mathcal{L}_R dir (Fulton ve Harris, 1991).

Tanım 1.9 G sonlu bir grup ve

$$R: G \rightarrow GL(\mathcal{L}_R)$$

G grubunun bir gösterimi olsun.

$$\chi_R: G \rightarrow \mathbb{C}, \chi_R(g) := tr(R(g))$$

dönüşümüne R gösteriminin karakteri denir. G grubunun gösterimlerinin karakterleri üzerinde

$$\langle \chi_R, \chi_S \rangle_G := \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \chi_R(g) \overline{\chi_S(g)}$$

biçiminde bir iç çarpım tanımlanabilir. İndirgenemez gösterimlerin karakterleri ortonormaldir (Fulton ve Harris, 1991).

2.BÖLÜM KUANTUM GRAFLARI

Bu bölümde bölüm kuantum graflarının tanımı verilecektir. Literatürde bölüm kuantum graflarını inşa etmek için 2 yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler özetlenecek ve bölüm kuantum graflarının temel özellikleri ifade edilecektir.

2.1. Birinci Yöntem

Bu bölümde Band ve ark., (2009); Parzanchevski ve Band, (2010) çalışmalarında ifade edilen yöntem özetlenecektir.

Tanım 2.1 $\lambda \in \mathbb{C}$ için Γ kompakt kuantum grafının λ özdeğerine karşılık gelen özuzayını $\Phi_\Gamma(\lambda)$ ile gösterelim. Yani

$$\Phi_\Gamma(\lambda) = \{f \in H^2(\Gamma): -\Delta f = \lambda f\}$$

şeklindedir. Bu durumda Γ nın spektrumunu

$$\sigma_\Gamma: \lambda \rightarrow \dim_{\mathbb{C}} \Phi_\Gamma(\lambda)$$

fonksiyonu olarak tanımlayabiliriz. Eğer Λ ve Θ kuantum grafları için $\sigma_\Lambda \equiv \sigma_\Theta$ oluyorsa Λ ve Θ kuantum grafları izospektraldir denir (Band ve ark., 2009).

Tanım 2.2 Γ kompakt bir kuantum graf olsun. Kenar uzunluklarını, köşelerin bağlantılılığını ve köşe koşullarını koruyan bir graf otomorfizmasına Γ nın bir simetrisi denir. Γ nın bütün simetrisinin oluşturduğu grubu $Aut \Gamma$ ile gösterelim (Band ve ark., 2009).

G sonlu grubu Γ üzerine soldan etki etsin. Bu etki bir $G \rightarrow Aut \Gamma$ grup homomorfizmasına eşdeğerdir. Bu etki yardımıyla tanımlanan

$$(g.f)(x) := f(g^{-1}.x), \forall g \in G, \forall f \in H^2(\Gamma)$$

eşitliğiyle G sonlu grubunun $H^2(\Gamma)$ uzayına soldan etki ettiği kolayca gösterilebilir. Bu ise $H^2(\Gamma)$ uzayına bir $\mathbb{C}G$ -modül ya da eşdeğer olarak

bir kompleks gösterim yapısı kazandırır. Ayrıca $\Phi_\Gamma(\lambda)$ üzerinde G grubunun etkisi ve Laplace operatörünün etkisi değişmelidir yani

$$-\Delta(g.f) = g.(-\Delta f) = \lambda(g.f), \forall g \in G, \forall f \in \Phi_\Gamma(\lambda).$$

Dolayısıyla her $g \in G$ ve $f \in \Phi_\Gamma(\lambda)$ için

$$-\Delta(g.f) = \lambda(g.f)$$

olup $g.f \in \Phi_\Gamma(\lambda)$ olur. Bu ise $\Phi_\Gamma(\lambda)$ alt uzayının G nin etkisi altında invariant olduğunu yani $\Phi_\Gamma(\lambda)$ nın $H^2(\Gamma)$ nın bir alt $\mathbb{C}G$ -modülü ya da eşdeğer olarak alt gösterimi olduğunu gösterir. G nin bütün indirgenemez gösterimlerini S_1, S_2, \dots, S_r ile gösterelim. Bu durumda $\Phi_\Gamma(\lambda)$ gösterimini bu indirgenemez gösterimlerin direkt toplamı olarak yazabiliriz:

$$\Phi_\Gamma(\lambda) = (S_1 \oplus S_1 \oplus \dots \oplus S_1) \oplus \dots \oplus (S_r \oplus S_r \oplus \dots \oplus S_r).$$

Burada her $i = 1, 2, \dots, r$ için S_i indirgenemez gösteriminin taşıyıcı uzaylarını $V_j^{S_i}, j = 1, 2, \dots, n_i$ ile gösterirsek

$$\Phi_\Gamma(\lambda) = (V_1^{S_1} \oplus \dots \oplus V_{n_1}^{S_1}) \oplus \dots \oplus (V_1^{S_r} \oplus \dots \oplus V_{n_r}^{S_r}) = \bigoplus_{i=1}^r \Phi_\Gamma^{S_i}(\lambda)$$

yazabiliriz. Burada her $i = 1, 2, \dots, r$ için

$$\Phi_\Gamma^{S_i}(\lambda) = V_1^{S_i} \oplus \dots \oplus V_{n_i}^{S_i}$$

alt uzayına $\Phi_\Gamma(\lambda)$ nın izotipik bileşeni denir ve bu uzayın elemanları S_i gösterimine göre dönüşüm yapan λ -özfonksiyonlarından oluşur. Eğer bir $f \in \Phi_\Gamma(\lambda)$ için

$$g.f = S_i(g)f, \forall g \in G$$

sağlanıyorsa f fonksiyonu S_i gösterimine göre dönüşüm yapar denir (Band ve ark., 2009).

Tanım 2.3 G sonlu grubu Γ grafının bir simetri grubu olsun ve S, G nin indirgenemez bir gösterimi olsun. Γ nın S -spektrumu

$$\sigma_\Gamma^S: \lambda \rightarrow \sigma_\Gamma^S(\lambda) := \frac{\dim \Phi_\Gamma^S(\lambda)}{\dim S}$$

olarak tanımlanır (Band ve ark., 2009). İndirgenemez gösterimlerin karakterleri ortogonal olduğundan

$$\sigma_\Gamma^S(\lambda) = \langle \chi_S, \chi_{\Phi_\Gamma(\lambda)} \rangle_G$$

yazılabilir. Bu eşitlikten yararlanarak G nin genel bir R gösterimi için Γ nın R -spektrumu

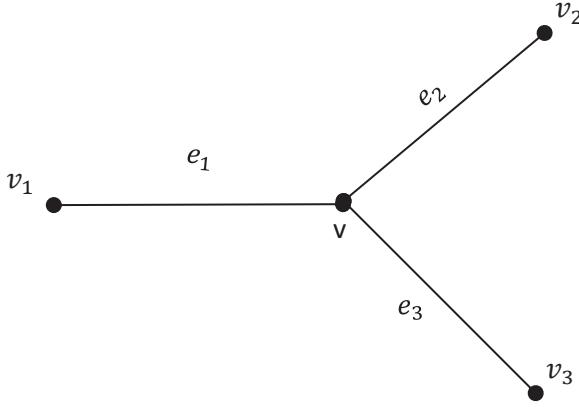
$$\sigma_\Gamma^R: \lambda \rightarrow \sigma_\Gamma^R(\lambda) := \langle \chi_R, \chi_{\Phi_\Gamma(\lambda)} \rangle_G$$

şeklinde tanımlanır (Band ve ark., 2009).

Tanım 2.4 G sonlu grubu Γ kuantum grafının bir simetri grubu olsun ve R, G nin bir gösterimi olsun. Y kuantum grafının spektrumu Γ nın R -spektrumuna eşitse bu durumda Y ya bir Γ/R bölüm grafi adı verilir (Band ve ark., 2009). Tanım gereği bütün Γ/R bölüm grafları birbirine izospektraldir.

Teorem 2.1 G sonlu grubu Γ kuantum grafinin bir simetri grubu ve $\mathbb{C}G$, G nin regüler gösterimi olsun. Bu durumda $\Gamma/\mathbb{C}G$ bölüm grafları Γ ya izospektraldir (Band ve ark., 2009).

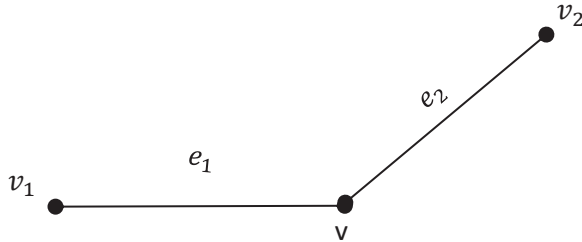
Örnek 2.1 e_2 ve e_3 kenarları eşit uzunluklu $l_{e_2} = l_{e_3} = l$ ve e_1 kenarı l_{e_1} uzunluğuna sahip 3 kenarlı kompakt yıldız grafi Γ ile gösterelim (bkz Şekil 1). Bu grafin her köşesinde Neumann köşe koşullarının bulunduğunu kabul edelim. Bu grafin simetri grubu olarak $G = \{I, R\}$ alalım. Burada I birim otomorfizması ve R ise e_1 kenarı boyunca yansımadır, yani R yansımaları e_2 ve e_3 kenarlarını birbirine dönüştürür ve e_1 kenarını sabit bırakır.



Şekil 1: 3 Kenarlı Kompakt Star Graf

$$\rho: G \rightarrow GL(\mathbb{C}), \rho(I) = 1, \rho(R) = -1$$

bir boyutlu gösterimini ele alalım. Burada 1 ve -1 ile gösterilen dönüşümler sırasıyla 1 ve -1 ile çarpma olarak tanımlanan dönüşümlerdir. Γ/ρ bölüm grafini inşa edelim. Bunun için ilk olarak esas bölge (grup etkisi altında tüm grafi tarayacak bir alt graf) seçmeliyiz. Esas bölge olarak e_1 ve e_2 kenarlarından oluşan grafi alabiliriz (bkz Şekil 2).

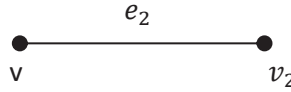


Şekil 2: Esas Bölge

$\tilde{f} \in \Phi_{\Gamma}^{\rho}(\lambda)$ alalım, yani $\tilde{f} \in \Phi_{\Gamma}(\lambda)$ ve \tilde{f} özfonksiyonu ρ gösterimine göre dönüşüm yapar. Bu ise

$$R\tilde{f} = \rho(R)\tilde{f} = -\tilde{f} \quad (2.1)$$

olması demektir. Dolayısıyla R tarafından sabit bırakılan bütün noktalarda \tilde{f} sıfır değerini alır yani $\tilde{f}|_{e_1} \equiv 0$ olur. Bu nedenle bölüm grafında e_1 kenarını almamıza gerek yoktur. Dolayısıyla bölüm grafımız sadece e_2 kenarından oluşan graftır (bkz Şekil 3).



Şekil 3: Γ/ρ Bölüm Grafi

Burada v köşesinde Dirichlet koşulu ($\tilde{f}(v) = 0$) ve v_2 köşesinde Neumann koşulu ($\tilde{f}'(v_2) = 0$) bulunmaktadır. Bu örnekten görüldüğü üzere ilk olarak bir esas bölge belirlenir ve bu bölge bölüm grafi olarak alınır. Sonra ρ gösterimine göre dönüşüm yapan bir $\tilde{f} \in \Phi_\Gamma(\lambda)$ özfonksiyonu alınır. Bu fonksiyonun esas bölgeye kısıtlaması olan fonksiyona f diyelim. Bu şekilde elde edilen

$$\Psi: \Phi_\Gamma^\rho(\lambda) \rightarrow \Phi_{\Gamma/\rho}(\lambda), \quad \Psi(\tilde{f}) := f = \tilde{f}|_{\Gamma/\rho}$$

dönüşümü birebirdir. Ayrıca verilen bir $f \in \Phi_{\Gamma/\rho}(\lambda)$ fonksiyonu için grup etkisinin yani (2.1) eşitliğinin yardımıyla $\Psi(\tilde{f}) = f$ olacak biçimde bir tek $\tilde{f} \in \Phi_\Gamma(\lambda)$ fonksiyonu elde edilebilir, yani Ψ örtendir ve dolayısıyla izomorfizmdir. Bu ise

$$\dim \Phi_\Gamma^\rho(\lambda) = \dim \Phi_{\Gamma/\rho}(\lambda)$$

olması demektir. Ayrıca

$$\dim \Phi_{\Gamma/\rho}(\lambda) = \sigma_{\Gamma/\rho}(\lambda)$$

ve

$$\dim \Phi_\Gamma^\rho(\lambda) = \sigma_\Gamma^\rho(\lambda)$$

olduğundan Tanım 2.4 den Şekil 3 de verilen graf bir Γ/ρ graftır.

2.2. İkinci Yöntem

Bu bölümde Band ve ark., (2018) çalışmasında ifade edilen yöntem özetlenecektir.

Tanım 2.5 $\Gamma = (V, E)$ çoklu kenar ya da döngü içermeyen kompakt bir metrik graf olsun. Her $e \in E$ kenarı üzerinde etki eden ve (1.1) eşitliğiyle verilen $-\Delta + Q$ diferansiyel operatörü ve (1.2) köşe koşullarından oluşan kuantum grafi Γ ile gösterelim. G sonlu grubu Γ kuantum grafının bir simetri grubu olsun.

$$\pi: G \rightarrow GL(\mathbb{C}^{|E|})$$

bir permütasyon gösterimi olsun. Eğer π gösterimi ve G grubunun etkisi

- i. Her $e \in E$ ve her $g \in G$ için $g.e$ ve e kenarlarının uzunluğu eşittir yani $l_{g,e} = l_e$,
- ii. Her $e \in E$ ve her $g \in G$ için $Q_{g,e} = Q_e$ (potansiyel korunur),
- iii. π köşe koşullarını korur yani her $g \in G$ ve $F, F' \in \mathbb{C}^{2|E|}$ için $\hat{\pi}(g) := \pi(g) \otimes I_2$ olmak üzere

$$AF + BF' = 0 \Leftrightarrow A\hat{\pi}(g)F + B\hat{\pi}(g)F' = 0,$$

koşullarını sağlarsa Γ kuantum grafi π -simetriktir denir (Band ve ark., 2018). Burada “ \otimes ” ile matrislerin Kronecker çarpımı gösterilmektedir.

Tanım 2.6 A ve B , $2|E| \times 2|E|$ tipinde matrisler olsun. Eğer her $g \in G$ için

$$\hat{\pi}(g)^* A \hat{\pi}(g) = A, \hat{\pi}(g)^* B \hat{\pi}(g) = B$$

sağlanıyorsa A ve B matrisleri π -simetriktir denir. (1.2) eşitliğinde verilen A ve B matrisleri genel olarak π -simetrik değildir ancak

$$\tilde{A} = (A + iB)^{-1}A, \tilde{B} = (A + iB)^{-1}B$$

eşitlikleriyle verilen \tilde{A} ve \tilde{B} matrisleri π -simetriktir ve (1.2) ile eşdeğer köşe koşullarını verirler (Band ve ark., 2018). Dolayısıyla bundan sonra (1.2) eşitliğinde verilen A ve B matrislerinin π -simetrik oldukları kabul edilecektir.

Tanım 2.7 Γ , Tanım 2.5 de ifade edilen özelliklere sahip bir kuantum graf ve G sonlu grubu Γ kuantum grafının bir simetri grubu olsun.

$$\pi: G \rightarrow GL(\mathbb{C}^{|E|})$$

bir permütasyon gösterimi ve Γ kuantum grafi π -simetrik olsun.

$$\rho: G \rightarrow GL(\mathbb{C}^r)$$

derecesi r olan bir gösterim olsun. ρ gösterimi ile ilişkili olan çekirdek uzayı

$$K_G(\rho, \pi) := \bigcap_{g \in G} \ker [I_r \otimes \pi(g) - \rho(g)^T \otimes I_{|E|}] \subset \mathbb{C}^r \otimes \mathbb{C}^{|E|}$$

olarak tanımlanır. Bu uzayın boyutuna d diyelim. Ayrıca

$$K_G(\rho, \hat{\pi}) := K_G(\rho, \pi) \otimes \mathbb{C}^2$$

uzayını tanımlayalım. G grubunun etkisi için bir esas bölge (grup etkisi altında tüm grafi tarayacak bir alt graf) seçelim. Bu esas bölge seçilirken her

$$O_i := \{e_k \in E: \exists g \in G, e_k = g.e_i\}$$

yörüngesinden birer kenar seçilir.

$$D := \{e_1, e_2, \dots, e_{|D|}\}$$

esas bölgesini bu şekilde oluşturalım. $j = 1, 2, \dots, |E|$ için \vec{e}_j ile $\mathbb{C}^{|E|}$ uzayının j -inci standart baz vektörünü gösterelim. $i = 1, 2, \dots, |D|$ için

$$X_i := \text{span}\{\vec{e}_j: e_j \in O_i\} \subset \mathbb{C}^{|E|}$$

alt uzaylarını tanımlayalım. Θ_i sütunları

$$K_G^i(\rho, \pi) := K_G(\rho, \pi) \cap [\mathbb{C}^r \otimes X_i]$$

uzayının bir bazı olan $r|E| \times d_i$ tipinde bir matris olsun, burada

$$d_i := \dim K_G^i(\rho, \pi) \leq r$$

olup e_i kenarının bölüm grafında yer alacak kopyalarının sayısını verir.

$d = \sum_{i=1}^{|D|} d_i$ olmak üzere

$$\Theta := (\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_{|D|}) \quad (2.2)$$

$r|E| \times d$ tipinde matrisini ve $\widehat{\Theta} = \Theta \otimes I_2$ matrisini tanımlayalım. Burada Θ matrisinin sütunları $K_G(\rho, \pi)$ uzayı için bir ortonormal baz oluşturur. Bu durumda, Γ nın ρ gösterimine karşılık gelen bölüm grafi Γ_ρ , $\{e_{i,j}: i \in D, j = 1, 2, \dots, d_i\}$ kenar kümesine sahiptir. Burada $e_{i,j}$ kenarı e_i kenarının kopyasıdır dolayısıyla $l_{e_{i,j}} = l_{e_i}$ şeklindedir. Ayrıca $e_{i,j}$ kenarı üzerindeki potansiyel $Q_{e_{i,j}}$ ile e_i kenarı üzerindeki potansiyel Q_{e_i} aynıdır. Γ_ρ bölüm grafının köşe koşulları

$$A_\rho := \widehat{\Theta}^*(I_r \otimes A)\widehat{\Theta}, \quad B_\rho := \widehat{\Theta}^*(I_r \otimes B)\widehat{\Theta} \quad (2.3)$$

matrisleriyle ifade edilebilir (bkz eşitlik (1.2)) (Band ve ark., 2018).

Uyarı 2.1 Tanım 2.7 de tanımlanan bölüm kuantum grafi Γ_ρ , Tanım 2.4 anlamında bir bölüm kuantum graftır. Ancak bunun tersi doğru değildir. Tanım 2.4 de tanımlanan bölüm kuantum grafın Tanım 2.7 deki gibi bir bölüm kuantum graf olabilmesi için Θ matrisinin ortogonal olması koşulu kaldırılmalıdır. Ayrıca Tanım 2.7 de tanımlanan bölüm kuantum grafi selfadjoint olurken, Tanım 2.4 de tanımlanan bölüm kuantum grafi selfadjoint olmayabilir. Dikkat edilecek olursa (2.2) eşitliğiyle tanımlanan Θ matrisi tek değildir. Dolayısıyla Θ matrisi değiştiğçe farklı Γ_ρ bölüm grafları elde edilir. Ancak elde edilen bu kuantum graflar izospektraldir.

Örnek 2.2 Γ , şekil 1 de verilen ve her köşesinde Neumann köşe koşullarına sahip kuantum graf, Γ nın simetri grubu $G = \{I, R\}$ ve G nin bir gösterimi olarak

$$\rho_G: G \rightarrow GL(\mathbb{C}^2)$$

G nin regüler gösterimini ele alalım. $\mathbb{C}G$ nin bir bazı olarak $G = \{I, R\}$ seçersek regüler gösterimi

$$\rho_G(I) = I_2, \rho_G(R) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

şeklinde ifade edebiliriz. Γ nın köşe koşulları (1.5) formunda verilebilir, burada

$$A = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, B = \frac{1}{3i} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}$$

biçimindedir. A ve B matrisleri π -simetriktir. Γ_{ρ_G} bölüm grafini inşa etmek için ilk olarak Γ nın π -simetrik olduğunu göstermeliyiz.

$$\pi: G \rightarrow GL(\mathbb{C}^3)$$

gösterimini

$$\pi(I) = I_3, \pi(R) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

olarak tanımlayalım. Tanım 2.5 de verilen i, ii, iii koşullarının sağlandığı açıktır. Dolayısıyla Γ grafi π -simetriktir.

$$K_G(\rho_G, \pi) = \ker[I_2 \otimes \pi(R) - \rho_G(R)^T \otimes I_3] \\ = \text{span}\{(1,0,0,1,0,0), (0,0,1,0,1,0), (0,1,0,0,0,1)\}$$

elde edilir. Ayrıca yörüngeler

$$O_1 = \{e_1\}, O_2 = \{e_2, e_3\}$$

olup esas bölge olarak $D = \{e_1, e_2\}$ alabiliriz (bkz Şekil 2).

$$X_1 = \text{span}\{\vec{e}_1\}, X_2 = \text{span}\{\vec{e}_2, \vec{e}_3\}$$

olup

$$K_G^1(\rho_G, \pi) = K_G(\rho_G, \pi) \cap [\mathbb{C}^2 \otimes X_1] = \text{span}\{(1,0,0,1,0,0)\}$$

$K_G^2(\rho_G, \pi) = K_G(\rho_G, \pi) \cap [\mathbb{C}^2 \otimes X_2] = \text{span}\{(0,1,0,0,0,1), (0,0,1,0,1,0)\}$ bulunur. Buradan

$$\Theta_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \Theta_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

ve

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

elde edilir. Ayrıca

$$d_1 = \dim K_G^1(\rho_G, \pi) = 1, d_2 = \dim K_G^2(\rho_G, \pi) = 2$$

olup Γ_{ρ_G} bölüm grafi e_1 kenarının bir kopyası ve e_2 kenarının iki kopyasından oluşur. Son olarak Γ_{ρ_G} bölüm grafinin köşe koşulları (2.3) eşitliğinden

$$A_\rho = \widehat{\Theta}^*(I_2 \otimes A)\widehat{\Theta} = A, B_\rho = \widehat{\Theta}^*(I_2 \otimes B)\widehat{\Theta} = B$$

olarak elde edilir. Sonuç olarak elde edilen Γ_{ρ_G} bölüm grafi, Γ ile aynıdır.

Teorem 2.1 den $\Gamma/\mathbb{C}G$ grafların Γ ya izospektral olduğu bilinmektedir. Bu örnekte ise Γ_{ρ_G} bölüm grafinin ya da eşdeğer olarak $\Gamma/\mathbb{C}G$ grafinin baz

olarak $G = \{I, R\}$ seçilmesi durumunda Γ ya özdeş olduğu görülmektedir.

Bu örnekte elde edilen sonuç genelleştirilerek $\mathbb{C}G$ regüler gösterimi için

bir baz olarak G seçilmesi durumunda Γ_{ρ_G} bölüm grafinin Γ ile özdeş olduğu gösterilmiştir (Mutlu, 2021).

KAYNAKÇA

- Band, R., Shapira, T. and Smilansky, U. (2006). Nodal domains on isospectral quantum graphs: the resolution of isospectrality? *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39, 13999-4014.
- Band, R., Parzanchevski, O. and Ben-Shach, G. (2009). The isospectral fruits of representation theory: quantum graphs and drums, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 42, 175202.
- Band, R., Berkolaiko, G., Joyner, C. H. and Liu, W. (2018). Quotients of finite-dimensional operators by symmetry representations. arXiv:1711.00918v3
- Berkolaiko, G. and Kuchment, P. (2013). *Introduction to Quantum Graphs (Mathematical Surveys and Monographs vol 186)*, Rhode Island: American Mathematical Society.
- Bondy, A. and Murty, U. S. R. (2008). *Graph Theory, Graduate Texts in Mathematics*, London: Springer-Verlag.
- Fulton, W. and Harris, J. (1991). *Representation Theory*, New York: Springer-Verlag.
- Gnutzmann, S. and Smilansky, U. (2006). Quantum graphs: Applications to quantum chaos and universal spectral statistics. *Advances in Physics*, 55(5), 527-625.
- Griffith, J. S. (1953a). A free-electron theory of conjugated molecules: II. A Derived Algebraic Scheme. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 49(4), 650-658.
- Griffith, J. S. (1953b). A free-electron theory of conjugated molecules, part I: poly-cyclic hydrocarbons. *Transactions of the Faraday Society*, 49, 345-351.
- Gutkin, B and Smilansky, U. (2001). Can one hear the shape of a graph? *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 31, 6061-6068.
- Kottos, T. and Smilansky, U. (1997). Quantum chaos on graphs. *Physical Review Letters*, 79, 4794-4797.
- Kuchment, P. (2002). Graph models of wave propagation in thin structures. *Waves in Random Media*, 12(4), R1-R24.
- Kuchment, P. (2004). Quantum graphs: I. Some basic structures. *Waves in Random Media*, 14(1), 107-128.
- Kuchment, P. (2008). Quantum graphs: an introduction and a brief survey. arXiv:0802.3442 [math-ph].
- Mutlu, G. (2021). On the quotient quantum graph with respect to the regular representation, *Communications on Pure & Applied Analysis*, 20(2), 885-902.
- Parzanchevski, O., and Band, R. (2010). Linear representations and isospectrality with boundary conditions, *Journal of Geometrical Analysis*, 20, 439-471.
- Pauling, L. (1936). The diamagnetic anisotropy of aromatic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 4, 673-677.
- Roth, J. P. (1983). *Le spectre du Laplacien sur un graphe Theorie du Potentiel (Lecture Notes in Mathematics vol 1096)* (Berlin: Springer) pp 521-539.
- von Below, J. (2000) Can one hear the shape of a network? *Partial Differential Equations on Multistructures (Lecture notes in Pure and Applied Mathematics vol 219)* (New York: Marcel Dekker Inc) pp 19-36.

Bölüm 5

**BAZI EĞRİSELLİK ÖLÇÜLERİNİN BAZI
DOĞRUSAL OLMAYAN REGRESYON
MODELLERİNE UYGULANMASI**

Didem TETİK KÜÇÜKELÇİ¹

¹ Dr.Öğr.Üyesi, Gelişim Üniversitesi İktisadi İdari, Sosyal Bilimler Fakültesi, didemkucukelci@yahoo.com.tr

1. GİRİŞ

Doğrusal olmayan regresyon modellerini doğrusal modellerden ayıran önemli özelliklerden biri beklenen değer fonksiyonunun parametrelere göre 1. türevlerinin yine parametrelere bağlı olmasıdır. Doğrusal modellerde ise 1. türevler sabit değerlerdir ve 2. türevlerinin değerleri sıfırdır. Bunun yanı sıra, modelden kaynaklanan ve veriden kaynaklanan farklı eğrisellik ölçüleri bulunmaktadır. Bu çalışmada, literatürde sözü edilen 2 adet eğrisellik ölçüsü ele alınmıştır. Eğrisellik ölçüleri 2. türevlere dayalıdır. Makalede; bazı doğrusal olmayan regresyon modelleri için bazı eğrisellik ölçüleri uygulanmıştır. Uygulamada birbirinden farklı 3 doğrusal olmayan model için eğrisellik ölçüleri hesaplanmıştır. Modelden kaynaklanan eğriselliğin giderilebileceği ama veriden kaynaklanan eğriselliğin giderilemeyeceği vurgulanmıştır.

2. DOĞRUSAL OLMAYAN REGRESYON MODELLERİ

2.1 Doğrusal Olmayan Regresyon Modeli:

Doğrusal olmayan regresyon modeli genel olarak aşağıdaki gibi yazılır:

$$y_i = f(X_i, \theta) + \varepsilon_i \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (1)$$

Bu denklemde,

y_i : bağımlı değişken

X_i : bağımsız değişken

θ : bilinmeyen parametreler vektörü

ε_i : Ortalaması sıfır, varyansı σ^2 olan hata terimleri ($\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$)

$$E[y_i] = E[f(X_i, \theta) + \varepsilon_i]$$

$$E[y_i] = f(X_i, \theta)$$

(2)

olduğundan dolayı $f(X_i, \theta)$ fonksiyonu doğrusal olmayan regresyon modellerinin beklenen değer fonksiyonudur.

(1) ile gösterilen denklem parametrelerinde doğrusal değildir. Başka bir deyişle $f(X_i, \theta)$ fonksiyonunun parametrelerine göre kısmi türevleri de yine parametrelerin birer fonksiyonudur. Regresyon modellerinde (1) ve (2)'den hareketle parametrelerin tahmin edilmesi, parametrelere ait güven aralıklarının oluşturulması ve hipotez testleri yapılmaktadır.

2.2 Doğrusal Olmayan Regresyon Modeli' nin Geometrik Yorumu:

(1) denkleminde $X_i, i=1,2,\dots, N$ elemanlı veri kümesinde oluşan vektör, f ise beklenti fonksiyonudur.

Doğrusal olmayan regresyon analizinin varsayımları kullanılarak N tane bağımlı değişkene karşılık N -boyutlu Öklid geometri uzayından söz edilir.

θ modelde bulunan parametreler, P modeldeki parametre sayısı olmak üzere; N tane vektörden oluşan $\eta(\theta)$ uzayda P boyutlu yüzey tanımlanmaktadır. Bu yüzeye beklenti yüzeyi (expectation surface) denir.

Bunların ışığında aşağıdaki eşitlikler söz konusudur:

$$\eta(\theta) = f(X_i, \theta) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

$$Y = \eta(\theta) + \varepsilon \quad (4)$$

(4) eşitliği ile beklenti yüzeyindeki amacı karşılayan noktaya bağlı $\hat{\theta}$ en küçük kareler tahmincileri,

$$\hat{\eta} = \hat{\eta}(\hat{\theta}) \quad (5)$$

şeklinde ifade edilir. $\hat{\theta}$, Y 'ye en yakın noktadır ve kalıntı kareler toplamını minimum yapar.

Doğrusal olmayan modellerde beklenti yüzeyi doğrusal modellerin aksine eğriseldir ve sonlu büyüklüktedir.

$f(X_1, \theta)$ fonksiyonunda X_i ($i=1,2,\dots,n$) bağımsız değişkenlerden oluşan vektör olmak üzere, geometrik olarak en küçük kareler tahmincilerinin bulunması için aşağıdaki adımlar izlenir:

Adım. 1 : Beklenti yüzeyinde \hat{Y} 'ye minimum uzaklıktaki $\hat{\eta}$ noktası bulunur.

Adım. 2 : $\hat{\eta}$ noktasına bağlı $\hat{\theta}$ parametre vektörü bulunur.

Doğrusal olmayan en küçük kareler geometrisinde kalıntılar vektörü olan $Y-\eta(\theta)$ 'nın beklenti yüzeyine dik olması amaçlanır. Bu nedenle, beklenti yüzeyindeki teğet düzlemine dik olması durumunda minimumdur.

Beklenti yüzeyi eğrisel ve sonlu büyüklükte olduğundan $\hat{\eta}$ değerini bulmak çok zordur. $\hat{\eta}$ bulunabilse dahi uygun $\hat{\theta}$ düzlem koordinatlarını hesaplamakta zorluklar yaşanabilir. Parametre tahmincilerini bulmak için Gauss-Newton, En Dik iniş, Newton- Raphson gibi iteratif metodlar kullanılır.

3. EĞRİSELLİK ÖLÇÜLERİ

Beklenti yüzeyleri, doğrusal modellerde düzlemsel ve sonsuz büyüklüktedir. Doğrusal olmayan modellerde ise eğriseldir. Beklenti yüzeyinin ne kadar düz olduğunun belirlenmesi, teğet düzleminde bulunan parametre doğrularının durumlarının anlaşılabilmesi için beklenti fonksiyonunun ikinci türevleri kullanılır. Bu türevlerle, saf eğrisellik (verinin kendi eğriselliğinden kaynaklanan) ölçüleri bulunur.

3.1 Hız ve İvme Vektörleri

Doğrusal modellerde, beklenti fonksiyonunun parametrelere göre en az ikinci türevleri sıfırdır. Bu nedenle, modelin doğrusal olmama durumundan etkilenip etkilenmediği araştırılabilir.

$\eta(\theta) = f(X_1, \theta)$ doğrusal olmayan model, X_i ($i=1,2,\dots,n$) N elemanlı vektör olmak üzere; f fonksiyonunun $N \times P$ boyutlu 1. dereceden türev fonksiyonu \dot{V} olmak üzere,

$$\begin{aligned}
 (\dot{V})_{np} &= \frac{\partial f(X_i, \theta)}{\partial \theta_p} \quad p = 1, 2, \dots, P \\
 (\dot{V})_{np} &= \left[\frac{\partial f(X_1, \theta)}{\partial \theta_p} \Big|_{\theta=\hat{\theta}}, \frac{\partial f(X_2, \theta)}{\partial \theta_p} \Big|_{\theta=\hat{\theta}}, \dots, \frac{\partial f(X_N, \theta)}{\partial \theta_p} \Big|_{\theta=\hat{\theta}} \right] \\
 (\dot{V})_{np} &= [\dot{V}_1(\hat{\theta}), \dot{V}_2(\hat{\theta}), \dots, \dot{V}_N(\hat{\theta})] \tag{6}
 \end{aligned}$$

şeklindedir. Bu türevlere hız vektörleri denir ve her parametre için $\eta(\theta)$ fonksiyonundaki değişimi verir. Hız vektörleri teğet düzleminde N-boyutlu bir uzay oluşturur. (6) eşitliğine göre \dot{V} matrisi \dot{V}_i ($i=1,2,3,\dots,n$) vektörlerinden oluşmaktadır.

f fonksiyonunun $N \times P \times P$ boyutlu 2. dereceden türev fonksiyonu \ddot{V} olmak üzere,

$$(\ddot{V})_{npq} = \frac{\partial^2 f(X_i, \theta)}{\partial \theta_p \cdot \partial \theta_q} \quad p=1,2,\dots,P \quad \text{ve} \quad q=1,2,\dots,P \tag{7}$$

şeklindedir. Bu türevler ivme vektörleridir ve parametrelere göre hız vektörlerindeki değişimi verir. \ddot{V} matrisi \ddot{V}_{pq} ($p=1,2,\dots,P$ ve $q=1,2,\dots,P$) vektörlerinden oluşur.

Türev tanımından da $(\ddot{V})_{pq} = (\ddot{V})_{qp}$ eşitliği vardır. Önce p sonra q'ya göre türev alma işlemi; önce q sonra p'ye göre türev alma işlemine eşittir.

$(\dot{V})^{-1}$: 1.türev matrisinin tersi

$(\dot{V})^T$: 1.türev matrisinin transpozesi

olmak üzere, teğet düzlemindeki N tane vektörün izdüşümünü gösteren projeksiyon matrisi aşağıdaki gibidir:

$$P_T = \dot{V}(\hat{\theta}) \left[(\dot{V})^T(\hat{\theta}) \cdot \dot{V}(\hat{\theta}) \right]^{-1} (\dot{V})^T(\hat{\theta}) \tag{8}$$

3.2 Teğetsel İvme ve Normal İvme

P parametre sayısı olmak üzere, $P_{\alpha} = \frac{P(P+1)}{2}$ tane birbirinden farklı ivme vektörü vardır ve bağımsız değişken uzayında ivme vektörleri, $\frac{P(P+1)}{2}$ maksimum boyutlu alt uzayı kapsar. İvme vektörleri, teğetsel ve normal ivme vektörü olmak üzere 2 bileşen şeklinde düşünülebilir. Bundan dolayı teğet ve ivme uzaylarının birleşik maksimum boyutu $\frac{P(P+3)}{2}$ dir.

Genel olarak birleşik boyut, $P_{\alpha} = P + P'$ olarak ifade edilir. $P' = P_{\alpha} - P$ dır.

İvme vektörünün teğetsel(teğet düzlemi içinde) ve normal(teğet düzlemine dik) bileşenlerinin belirlenmesi için ivme vektörlerinin teğet düzlemindeki izdüşümleri alınır.

$\ddot{V}(\hat{\theta})$ ivme vektörünün teğet ve normal bileşenleri sırasıyla $\ddot{V}_T(\hat{\theta})$ ve $\ddot{V}_N(\hat{\theta})$ şeklinde gösterilir ve aşağıdaki özellikler sıralanabilir:

- $\ddot{V}_T(\hat{\theta}) \perp \ddot{V}_N(\hat{\theta})$
- $\ddot{V}(\hat{\theta}) = \ddot{V}_T(\hat{\theta}) + \ddot{V}_N(\hat{\theta})$
- $\ddot{V}_T(\hat{\theta}) = P_T \ddot{V}(\hat{\theta})$
- $\ddot{V}_N(\hat{\theta}) = (1 - P_T) \ddot{V}(\hat{\theta})$

\ddot{V} : $\frac{P(P+1)}{2}$ boyutlu ivme vektörüdür. İvme vektörü 2.türev (6) ile hesaplanır.

\dot{V} : teğet vektörleri olmak üzere $D = [\dot{V}, \ddot{V}]$ matrisi elde edilir. D matrisine QR ayrıştırması uygulanır. Q matrisi $N \times N$ boyutlu, R matrisi

ise $N \times \frac{P(P+3)}{2}$ boyutludur. Q matrisinin ilk P sütunu Q_1 ; kalan P' sütunu ise Q_1' olarak ele alınır.

Ayrıştırma işlemi;

$$D = [\dot{V}, \ddot{V}] = QR = [Q_1 | Q_1' | Q_2] \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ 0 & R_{22} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

şeklinde dir.

$\ddot{A} = [(Q_1 | Q_1')^T] [\ddot{V}]$ matris çarpımıyla, $(P+P') \times P \times P$ boyutlu ivme dizisi elde edilir.

\ddot{A} 'nın P yüzü teğet uzayında, P' yüzü ise ivme uzayında bulunur. A_r , $N \times \frac{P(P+1)}{2}$ boyutlu \ddot{A} matrisinin $P \times P$ boyutlu matrisin N boyutlu dizisidir.

$$A_r = \left[\begin{array}{c} \left(\begin{array}{cccc} a_{111} & a_{112} & \cdots & a_{11P} \\ a_{121} & a_{122} & \vdots & a_{12P} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{1P1} & a_{1P2} & \cdots & a_{1PP} \end{array} \right) \left(\begin{array}{cccc} a_{211} & a_{212} & \cdots & a_{21P} \\ a_{221} & a_{222} & \vdots & a_{22P} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{2P1} & a_{2P2} & \cdots & a_{2PP} \end{array} \right), \dots, \left(\begin{array}{cccc} a_{N11} & a_{N12} & \cdots & a_{N1P} \\ a_{N21} & a_{N22} & \vdots & a_{N2P} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{NP1} & a_{NP2} & \cdots & a_{NPP} \end{array} \right) \end{array} \right]^T$$

Bazı matris işlemleriyle tekrar düzenlenip $N \times \frac{P(P+1)}{2}$ boyutlu aşağıdaki matrise dönüştürülür:

$$A = \begin{pmatrix} a_{111} & a_{112} & a_{122} & \cdots & a_{11P} & a_{12P} & \cdots & a_{1PP} \\ a_{211} & a_{212} & a_{222} & \vdots & a_{21P} & a_{22P} & \vdots & a_{2PP} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \vdots & \cdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ a_{N11} & a_{N12} & a_{N22} & \cdots & a_{N1P} & a_{N2P} & \cdots & a_{NPP} \end{pmatrix}$$

İvme vektörleri için teğet düzlemi dışında kalan uzaklığın belirlenmesi ile beklenti yüzeyinin eğrisellik durumu ölçülür.

Bu doğrusal olmama durumuna *saf doğrusal olmama* durumu denir ve beklenti fonksiyonu parametrelerden bağımsızdır. İvme vektörlerinin izdüğümleri ise parametrelendirmeye ve teğet düzlemindeki parametre doğrularının tam benzer olmama durumunu bağlıdır. Bu durum *doğrusal olmamanın parametre etkileri* şeklinde de ifade edilir.

\ddot{A} nın ilk P yüzü A^θ yani parametre etkili ivme dizisi; P' yüzü ise A^I yani saf ivme dizisi adını alır. İvmelerin ölçeklenmeye bağılılıklarını ortadan kaldırmak için ivmeler aşağıdaki eşitlik kullanılarak "Nispi eğrisellik" lere dönüştürülür.

$$C = R_{11}^{-T} \ddot{A} R_{11}^{-1} s \sqrt{p}$$

S: standart sapma

P: parametre sayısı

$C^\theta \rightarrow P \times P \times P$ boyutlu parametre etkili nispi eğrisellik dizisi

$C^I \rightarrow P' \times P \times P$ boyutlu saf nispi eğrisellik dizisi (veri etkili)

Teğet düzleminin yarıçapı, $R = \sqrt{F(p, n-p; \alpha)}$ eşitliği ile hesaplanır.

4. UYGULAMA

4.1 Modeller

Uygulamada 2 tane fonksiyona karşılık 3 tane veri kümesi kullanılmıştır. Veri kümeleri Tablo 1'de belirtilmiştir. Veriler www.itl.nist.gov

adresinden alınmıştır. Kullanılan veri setlerinin 2'sinin fonksiyonları çakışıktır.

Tablo 1. Kullanılan Veri Kümeleri

Misra 1a		Boxbod		Danwood	
x	y	x	y	x	y
77.6	10.07				
114.9	14.73	1	109	1	109
141.1	17.94	2	149	2	149
190.8	23.93	3	149	3	149
239.9	29.61	5	191	5	191
289	35.18	7	213	7	213
332.8	40.02	10	224	10	224
378.4	44.82				
434.8	50.76				
477.3	55.05				
536.8	61.01				
593.1	66.4				
689.1	75.47				
760	81.78				

Veri setlerinin özellikleri aşağıda sıralanmıştır ve Tablo 2 ile de matematiksel özellikleri belirtilmiştir:

Misra 1a: Monomoleküler büyüme modelleridir. Bağımlı değişken hacim, bağımsız değişken basınçtır. Veriler 14 gözlemden oluşur.

Danwood: Bağımlı değişken karbon lamba tellerinden her saniyede yayılan enerji, bağımsız değişken ise lamba telinde oluşan mutlak sıcaklıktır. Veriler 6 gözlemden oluşur.

BoxBod: Bağımlı değişken biyokimyasal oksijen ihtiyacını, bağımsız değişken ise kuluçka dönemini gösterir. Veriler 6 gözlemden oluşur.

Tablo 2. Kullanılan Modeller

Model Adı	Model	Matematiksel yapı
Misrala	$y = b_1(1 - e^{-b_2x})$	Exp ve çarpımsal
Danwood	$y = b_1x^{b_2}$	Üstel ve çarpımsal
Boxbod	$y = b_1(1 - e^{-b_2x})$	Exp ve çarpımsal

Uygulama 3 aşamalıdır. 1. aşamada modeller doğrusal regresyon analizi ile oluşturulmuştur. 2. aşamada modellerin eğrisellik ölçüleri hesaplanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Uygulamalar sırasında Matlab, Excel ve SPSS programları kullanılmıştır.

4.2 Modellere Doğrusal Regresyon Analizinin Uygulanması

Tablo 3. Misrala Modeli için Regresyon Analizi

Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	p	R ²	
	B	Std. Error	Beta				
1	Constant	3,765	,662		5,691	,000	
	x	,105	,002	,999	68,410	,000	0,999

- Bu modelde R²=0.999 elde edilmiştir. Hacimdeki değişimin %99.9' unu basınç açıklamaktadır.
- Hacim ile basınç arasındaki doğrusal bağıntı aşağıdadır:

$$\text{Hacim} = 3.765 + 0.105 \cdot \text{Basınç}$$

$$Y = 3.765 + 0.105X$$

- Katsayılar bakıldığında parametreler açısından anlamlıdır.
- $p \leq 0.005$ tir. İki değişken arasında doğrusal bir ilişki vardır ve doğrusal modele uygundur.

Tablo 4. Danwood Modeli için Regresyon Analizi

Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	p	R ²
	B	Std. Error	Beta			
1 (Constant)	-10,427	,720		-14,481	,000	0,995
x	9,489	,472	,995	20,105	,000	

- Bu modelde R²=0.995 elde edilmiştir. Enerjideki değişimin %99.5'ini sıcaklık açıklamaktadır.
- Enerji ile sıcaklık arasındaki doğrusal bağıntı aşağıdadır:

$$\text{Enerji} = -10.427 + 9.489 \cdot \text{Sıcaklık}$$

$$Y = -10.427 + 9.489X$$

- Katsayılara bakıldığında parametreler açısından anlamlıdır.
- p≤0.005 tir. İki değişken arasında doğrusal bir ilişki vardır ve doğrusal modele uygundur.

Tablo 5. BoxBod Modeli için Regresyon Analizi

Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	p	R ²
	B	Std. Error	Beta			
1 (Constant)	114,709	11,566		9,918	,001	0,949
x	12,384	2,066	,949	5,993	,004	

- Bu modelde R²=0.949 elde edilmiştir. Oksijendeki değişimin %94.9'u kuluçka dönemi ile açıklanmaktadır.
- Oksijen ile kuluçka dönemi arasındaki doğrusal bağıntı aşağıdadır:

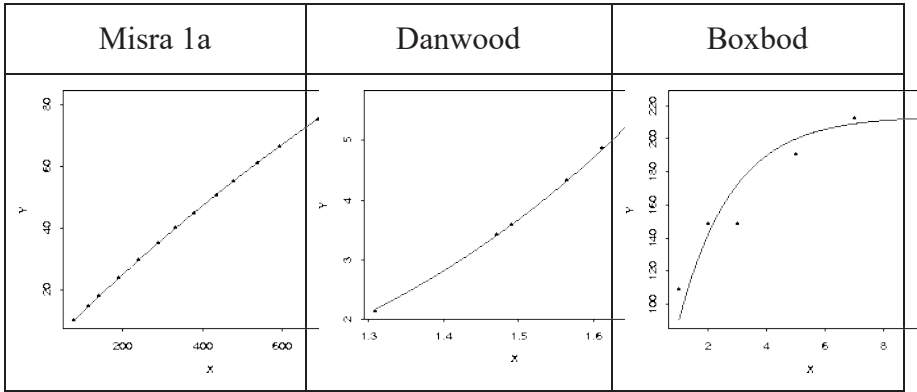
$$\text{Oksijen} = 114.709 + 12.384 \cdot \text{Kuluçka Dönemi}$$

$$Y = 114.709 + 12.384X$$

- Katsayılara bakıldığında parametreler açısından anlamlıdır.
- p=0.004 bulunmuştur. p≤0.005 tir. İki değişken arasında doğrusal bir ilişki vardır ve doğrusal modele uygundur.

Aşağıdaki model grafiklerine bakıldığında Boxbod eğriseldir. Fonksiyon bağıntısı Misrala ile aynıdır ancak veriler farklıdır. Verilerin farklılığı da eğriselliğe neden olmuştur.

Tablo 6. Modellerin Grafik Gösterimleri



Modellerin grafikleri değerlendirildiğinde Misrala ile Danwood eğrilerinin Boxbod eğrilerine göre eğriselliklerinin daha az olduğu görülmektedir.

4.3 Eğrisellik Ölçüleri

Bu bölümde çalışmada kullanılan her bir model için eğrisellik ölçüleri hesaplanmıştır.

Tablo 7. Misral Modeli için Eğrisellik Ölçüleri

	Ä için hesaplanan A yüzeyleri	Ä için hesaplanan C eğrisellik ölçüleri	
parametre adı:ii	$A1 = \begin{bmatrix} 0 & 1184.99 \\ 1184.99 & -153799295.3 \end{bmatrix}$	$C1 = \begin{bmatrix} 0 & 0.15711 \\ 0.15711 & -1.45348 \end{bmatrix}$	parametre adı:ii

	$A2 = \begin{bmatrix} 0 & 58.6691 \\ 58.6691 & 41695460.41 \end{bmatrix}$	$C2 = \begin{bmatrix} 0 & 0.00777 \\ 0.00777 & -0.014146 \end{bmatrix}$	
veri	$A3 = \begin{bmatrix} 0 & 0.016016 \\ 0.016016 & 805025.93 \end{bmatrix}$	$C3 = \begin{bmatrix} 0 & 0.000002124 \\ 0.000002124 & 0.005707873 \end{bmatrix}$	veri

C eğrisellikleri üç boyutlu ivme dizisinde aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$C = \left(\begin{bmatrix} 0 & 0.15711 \\ 0.15711 & -1.45348 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0.00777 \\ 0.00777 & -0.014146 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0.000002124 \\ 0.000002124 & 0.005707873 \end{bmatrix} \right)$$

C^I

- C^θ ilk iki matristen oluşur. $2 \times 2 \times 2$ boyutlu parametre etkili nispi eğrisellik dizisi adını alır. Parametre etkili eğriselliği belirten değerler çok küçüktür. Bu nedenle model, parametre etkili eğrisellikten etkilenmemiştir. Modele doğrusal regresyon analizi uygulanabilir ve kalıntı analizine güvenilirdir.
- C^I matrisi ise $1 \times 2 \times 2$ boyutlu veri etkili saf nispi eğrisellik dizisidir. Değerler çok küçüktür. Model tahmin sürecinde doğrusal olmamanın etkilerinden olumsuz yönde etkilenmemiştir. Teğet düzlemi, $\hat{\theta}$ civarında beklenti yüzeyine iyi bir yaklaşımdadır.
- Eğrisellik oldukça küçüktür ve yuvarlak teğet düzleminin yarıçapı $R=1.972$ 'dir. Bu da teğet düzleminin beklenti yüzeyi ve doğrusal yaklaşım bölgesinin olasılık bölgesi için iyi bir yaklaşım oluşturduğu sonucunu ortaya çıkarır.

Tablo 8. Danwood Modeli için Eğrisellik Ölçüleri

	Ä için hesaplanan A yüzeyleri	Ä için hesaplanan C eğrisellik ölçüleri	
parametre etkili	$A1 = \begin{bmatrix} 0 & 3.710.10^{13} \\ 3.710.10^{13} & 2.1009.10^{14} \end{bmatrix}$	$C1 = \begin{bmatrix} 0 & 3.0864.10^{-19} \\ 3.0864.10^{-19} & -3.6474.10^{-17} \end{bmatrix}$	parametre etkili
	$A2 = \begin{bmatrix} 0 & 3.139.10^{11} \\ 3.139.10^{11} & 3.534.10^{13} \end{bmatrix}$	$C2 = \begin{bmatrix} 0 & 2.612.10^{-21} \\ 2.612.10^{-21} & 5.5196.10^{-18} \end{bmatrix}$	
veri	$A3 = \begin{bmatrix} 0 & 5461854.519 \\ 5461854.519 & -156394195.8 \end{bmatrix}$	$C3 = \begin{bmatrix} 0 & 4.542.10^{-26} \\ 4.542.10^{-26} & -3.789.10^{-23} \end{bmatrix}$	veri

C eğrisellikleri 3 boyutlu olarak;

$$C = \left(\underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 3.0864.10^{-19} \\ 3.0864.10^{-19} & -3.6474.10^{-17} \end{bmatrix}}_{C^{\theta}} \quad \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 2.612.10^{-21} \\ 2.612.10^{-21} & 5.5196.10^{-18} \end{bmatrix}}_{C^I} \quad \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 4.542.10^{-26} \\ 4.542.10^{-26} & -3.789.10^{-23} \end{bmatrix}}_{C^I} \right)$$

- C^{θ} parametre etkili eğriselliklerdir ve değerleri çok küçüktür. Sıfıra çok yakındır. Bu da bu modelin de eğrisellikten etkilenmediğini gösterir.
- C^I veri etkili saf nispi eğrisellik değeri çok küçüktür. Veriler Danwood modelinde eğriselliğe neden olmamıştır. Model, tahmin sürecinde eğrisellik etkilerinden olumsuz yönde etkilenmemiştir.
- C^{θ} ile C^I eğrisellikleri sıfıra çok yakındır. Bunun sonucu olarak modele doğrusal regresyon uygulanabilir ve uygulanacak kalıntı analizi güvenilirdir.

Tablo 9. Boxbod Modeli için Eğrisellik Ölçüleri

	Ä için hesaplanan A yüzeyleri	Ä için hesaplanan C eğrisellik ölçüleri	
parametre etkili	$A1 = \begin{bmatrix} 0 & 0.8339887 \\ 0.8339887 & -599.57511 \end{bmatrix}$	$C1 = \begin{bmatrix} -1.2914372 & 12.775061 \\ 0.0146658 & -0.1449091 \end{bmatrix}$	parametre etkili
	$A2 = \begin{bmatrix} 0 & 0.773506855 \\ 0.7735069 & -202.5865353 \end{bmatrix}$	$C2 = \begin{bmatrix} -1.1977807 & 5.146090157 \\ 0.0136022 & -0.058285346 \end{bmatrix}$	
veri	$A3 = \begin{bmatrix} 0 & 1.1625 \cdot 10^{-5} \\ 1.1625 \cdot 10^{-5} & 117.5878 \end{bmatrix}$	$C3 = \begin{bmatrix} -1.8002 \cdot 10^{-5} & -2.22945238 \\ 3.49785 \cdot 10^{-8} & 0.025318016 \end{bmatrix}$	veri

Boxbod modeli için C eğrisellikleri 3 boyutlu olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$C = \underbrace{\begin{bmatrix} -1.2914372 & 12.775061 \\ 0.0146658 & -0.1449091 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1.1977807 & 5.146090157 \\ 0.0136022 & -0.058285346 \end{bmatrix}}_{C^\theta} \underbrace{\begin{bmatrix} -1.8002 \cdot 10^{-5} & -2.22945238 \\ 3.49785 \cdot 10^{-8} & 0.025318016 \end{bmatrix}}_{C^I}$$

- C^θ parametre etkili nispi eğrisellik dizisindeki değerler ilk 2 modele göre sıfırdan uzak değerlere sahiptir. Bu da modelin eğrisellikten etkilendiğini gösterir.
- C^I veri etkili ölçülere bakıldığında modelin eğrisellikten etkilendiği görülmektedir. Böyle bir modele doğrusal regresyon analizi ve kalıntı analizi güvenilir sonuçlar vermeyebilir.

5. SONUÇLAR

Araştırmada birbirinden farklı 3 doğrusal olmayan model kullanılmıştır. Bu makalenin amacı; doğrusal regresyon analizi varsayımlarının doğrusal olmayan modellerdeki etkilerini görmek ve bu sonuçlarla eğrisellik ölçülerini değerlendirmektir.

- ✓ Modellerde basit doğrusal regresyon uygulandığında R^2 değerleri: Misrala için 0.999, Danwood için 0.995, BoxBod için ise 0.949'dir. İlk 2 model için değer çok yüksektir ancak 3. Modelde düşüktür.
- ✓ p değerleri karşılaştırıldığında en yüksek 0.004 ile 3. modele aittir.
- ✓ Doğrusal olmayan regresyon analizi sonuçlarının tamamı doğrusal yaklaşıma dayanır. Elde edilen sonuçların güvenilir olup olmadığının araştırılması için ise eğrisellik ölçüleri hesaplanmıştır. Eğrisellik ölçüleri doğrusal model yaklaşımının doğrusal olmayan modele uygunluğu konusunda bilgi sağlamaktadır.
- ✓ C eğrisellik değerleri parametre etkili(C^θ) ve veri etkili eğrisellik (C^I) açısından incelenmiştir. İlk iki modelde veri ve model için hesaplanan tüm eğrisellik ölçüleri küçük çıkmıştır. Dolayısıyla tahmin sürecinde model ve veriler doğrusal olmama durumundan etkilenmemişlerdir.
- ✓ Misrala ile BoxBod modelleri aynı fonksiyona fakat farklı verilere sahiptirler. Özellikle, C^I değerleri karşılaştırıldığında BoxBod modelinin eğrisellik ölçüleri Misrala'ya göre sıfırdan uzaktır, değerler daha büyüktür. BoxBod modeli eğrisellikten etkilenmiştir. Boxbod gibi eğrisellik ölçüsüne sahip modellere uygulanan basit doğrusal regresyon ve kalıntı analizi güvenilir olmaz.
- ✓ İlk iki modeldeki tüm eğrisellik ölçüleri çok küçük bulunmuştur. Bu modeller için uygulanan basit doğrusal regresyon ile kalıntı analizi güvenilir sonuçlar verir.

Kaynaklar

- Bates, D. M. ve Watts D. G., (1988), “Nonlinear Regression Analysis and Its Applications”, John Wiley & Sons, New York.
- Kolman, B., Hill, D. R., Çevirenler: Akın, Ö., (2002), “Uygulamalı Lineer Cebir”, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Draper, N. R. ve Smith, H., (1998), “Applied Regression Analysis”, Wiley & Sons, New York.
- Gujarati, D. N., Çevirenler: Şenesen, Ü. ve Şenesen, G. G., (2001), “Temel Ekonometri”, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Jennrich, R. I., (1995), “An Introduction to Computational Statistics – Regression Analysis”, Prentice – Hall, New Jersey.
- Atkinson, A. C., (1985), “Plots, Transformations and Regression”, Clarendon Press, Oxford.
- Jorgensen, B., (1993), “The Theory of Linear Models”, Chapman & Hall, New York.
- Yüce, M., (2004), “Doğrusal Olmayan Regresyonda Değişen Varyans ve İlgili Uygulamalar – Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Neter, J., Kutner, M. H., Nachtsheim, C. J. ve Wasserman, W., (1996), “Applied Linear Statistical Models”, McGraw – Hill, Boston.
- Seber, G. A. F. ve Wild, Alan, J. L., (2003), “Linear Regression Analysis”, Wiley & Sons, New York.
- www.itl.nist.gov/div898/strd/nls/data

Bölüm 6

FLEKSO BASKI SİSTEMİ ANA BİLEŞENLERİ VE

BASILABİLİRLİĞE ETKİ

EDEN FAKTÖRLER

Mustafa Batuhan KURT¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Batuhan KURT, Marmara Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Basım Teknolojileri Bölümü, Göztepe Kampüsü, İstanbul / Türkiye, batuhan@marmara.edu.tr

Bu kitap bölümü, yazarın Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Matbaa Programında 2012 yılında hazırladığı “Flekso Baskı Sisteminde Kullanılan Baskıaltı Malzemelerinin ve Kalıbın Basan Yüzey Yüksekliğinin, Kaliteye Etkisinin Tespit Edilmesi” başlıklı Doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Flekso baskı sisteminde farklı yapıda fleksible pek çok baskı altı materyaline baskı yapılabilir. Bu özellik flekso baskı sisteminin kullanımını özellikle ambalaj sektöründe daha yaygın hale getirmiştir. Flekso baskı; karton, kraft, oluklu mukavva gibi kağıt türevi baskı altı malzemeleri üzerine baskı yapabildiği gibi, özel bir mürekkep kullanılarak bütün fleksibil ambalajları oluşturan plastik filmler ve alüminyum folyo üzerine de uygulanabilir. Kısa, orta ve uzun süreli üretimler için uygun bir sistemdir (Perkowski, 2006:18).

Flekso baskı, tabaka baskıdan daha çok bobin malzeme üzerine uygulanır. Bunlar dışında oluklu mukavvaların baskıları özel flekso baskı makinelerinde gerçekleştirilir. Flekso baskı mürekkepleri solvent miktarı fazla olduğundan çabuk kururlar. Bu özellik aynı yüzey üzerine bir seferde birden fazla renk basılmasını sağlar. Flekso baskı makinelerinin 2, 4, 6 hatta 8 renk basabilenleri mevcuttur (Şekil 1).



Şekil 1. Flekso Baskı Makinesi (URL 1)

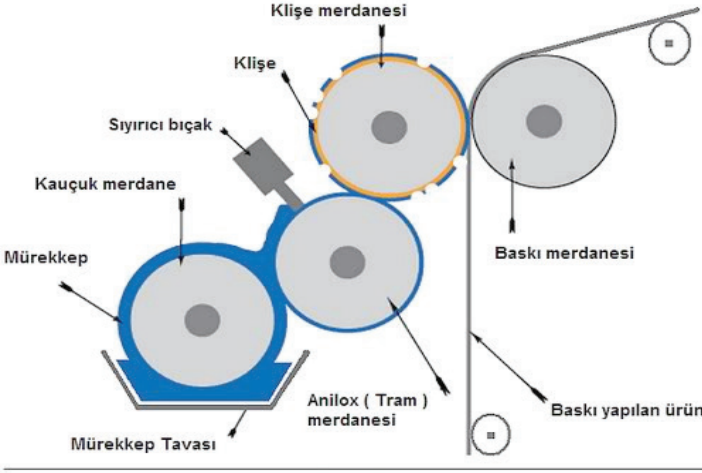
Baskı tasarımının planlanmasında yüzey ne kadar pürüzlü ise; net görüntü almak o kadar daha güçleştiği için bu durum göz önünde bulundurulmalı ve ince çizgiler ile küçük metinlerden kaçınılmalıdır. Çünkü kauçuk klişenin esnek olması sebebi ile taşıyıcı katman yüzeye bastırılınca bu ayrıntılar kaybolur. Çizilen tasarımlar, kompakt renkli zeminler ve oldukça geniş bir metin olması durumunda fleksografik baskıyla oldukça iyi sonuçlar alınır (Hofstrand, 2006:40).

Baskının istenilen standartlara uygun olarak gerçekleştirilebilmesi, baskı sisteminin yakından tanınmasında ve elde edilen baskıların değerlendirme kriterlerinin bilinmesi ile gerçekleştirilebilir. Bu sebeple öncelikle flekso baskı sistemi ve bu baskı sisteminin bileşenlerine

değinilmiş, ikinci kısımda ise bu baskı sisteminde elde edilen baskıların hangi özelliklere göre değerlendirileceği hakkında bilgi verilmiştir.

Flekso Baskı Sistemi

Flekso baskı, yükseltilmiş olan harf, çizgi, tram noktası gibi baskı unsurları, düşük viskoziteli mürekkepler ve esnek baskı kalıpları kullanılarak gerçekleştirir (Şekil 2). Şekil 3’de indirme işlemi gerçekleştirilmiş bir flekso kalıbı görülmektedir. Bu görüntüde kalıbın basan kısımları koyu renkte gösterilmiştir.

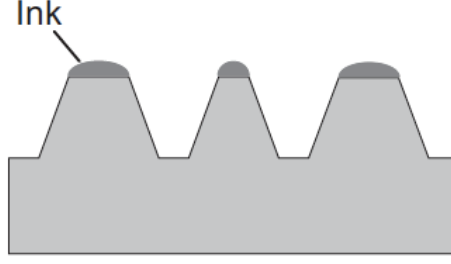


Şekil 2. *Flekso Baskı Sistemi*

Yükseltilmiş bölgelerdeki küçük noktalar, çizgiler, tramlanmış alanlardaki çeşitli ton değerleri, mürekkep film kalınlığı değişmeksizin basılmaktadır.

Tramlanmış bölgelerdeki ton değerleri; basılmamış alana %0, zemin ton bölgelerinde %100 ton değerleri verilerek ve bunların arasındaki değerlerin optik olarak ölçülmesi ile belirlenir. Flexo baskıda yüksek alanlardaki nokta değeri çap olarak verilir (Bould. 2001:30). %20 lik nokta değerinin çapını yaklaşık 60µm. ve yüksekliğini de 55µm. olarak tanımlamıştır. Noktanın çapı, yüksekliği ve geometrisi üretilen kalıbın çeşidine göre değişmektedir (Oum. 2000:18). Bir cm’lik alanda oluşturulan nokta sayısına tram sıklığı değeri denir. En iyi tram sıklığı değeri, en küçük noktalarla oluşturulan tram sıklığıdır.

Bir flekso baskı ünitesi Şekil 2’de gösterildiği gibi bir mürekkep ünitesi, bir baskı kalıbı silindiri, sıyrıcı rakle (Dr. Blade) aniloks merdane ve bir baskı silindirinden oluşur (Hofstrand. 2006:42).



Şekil 3. İndirilmiş flekso baskı kalıbı

Flekso baskı sistemi ile genelde film materyaller (Şekil 4) üzerine baskı yapılır. Bu nedenle ambalaj sektörüne hizmet eden baskı tekniğidir.



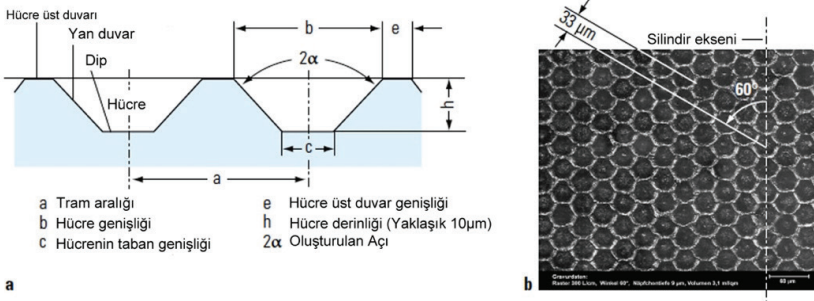
Şekil 4. Flekso baskı sistemi ile basılmış materyaller (URL 2)

Flekso Baskı Sistemi Ana Bileşenleri

Aniloks Merdaneler

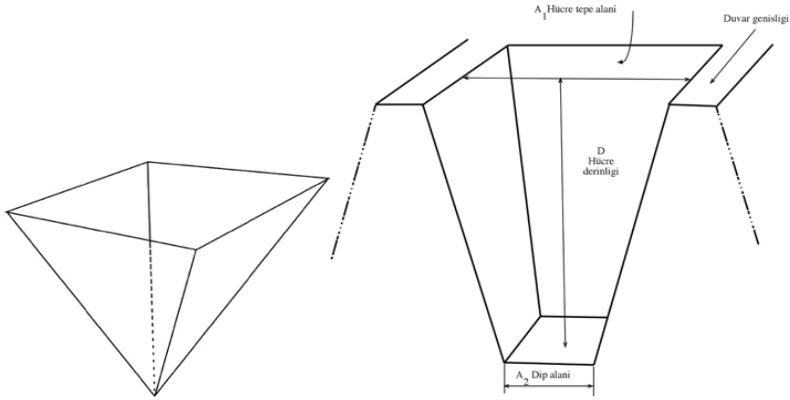
Aniloks merdanelerin temel rolü, küçük oyulmuş hücreler aracılığı ile mürekkebi, baskı kalıbından baskı altı malzemesine sınırlı miktarda transfer edilmesini sağlamaktır (Johnson, 2008:8). Aniloks silindrine gelen mürekkebin fazla olan kısmı rakle tarafından sıyrılır ve baskı kalıbının yüksekte kalan noktalarına anilokstaki mürekkep aktarılır. Kalıp silindrine takılmış baskı kalıbı, mürekkeplenmiş aniloks merdanesinden mürekkebi alır ve baskı altı malzemesi üzerine aktarır (Kipphan, 2001;402). Oyulmuş hücreler belirli bir değere göre trihelikal, piramit,

kuadrangular veya heksagonal bir şekilde yapılmıştır. Bu hücreler aniloks merdane üzerinde düzenli bir şekilde tram değerleri ile dağılmıştır ki bu da lines/cm olarak tarif edilir. Örnek verecek olursak, 120 l/cm' lik bir aniloks merdane ve nominal mürekkep kapasitesi 8 ml/m² dir. Aniloks merdanede cm' deki hücre sayısı, % 4' lük noktayı bile basabilmek için, baskı kalıbındaki nokta sayısından 4-6 kat daha fazla olmalıdır. Bu şekilde tram noktalarının aniloks merdanedeki hücrelerin içinde kaybolması önlenmiş olur. Genel olarak aniloks merdane ince krom, nikel, çelik kaplı hücrelerden veya seramik kaplı hücrelerden oluşur (Johnson, 2008:10). Hücre birimi (Şekil 5) hücre hacmi/alan (cm³/m²) olarak belirlenir. Farklı hücre birimleri mürekkep film kalınlığını belirler (Kipphan, 2001:98). Sektörde şu an en yaygın kullanılan krom ve seramik aniloks merdane yüzeyleri için örnek verirsek; 150-300 l/cm tram sıklığı için 10cm³/m²'lik hücre hacmi standart değerdir.



Şekil 5. a Hücre Şekli ; b Seramik aniloks yüzeyinin mikro fotoğrafı, 300 hücre/cm

Aniloks merdaneler; form merdane, metrik merdane, tırtıllı merdane, oyulmuş merdane, mürekkep uygulanan merdane, mürekkep transfer merdanesi olmak üzere bir çok isime sahiptir. Her ne adla adlandırılırsa adlandırılınsın, başarılı bir flekso baskı zincirinin tamamlanması için en önemli aşamalardan biridir. Mekanik olarak oyulmuş, krom kaplamalı, mekanik olarak oyulmuş seramik kaplı, çelik-kromlu mat veya seramik rastgele kaplanmış olabilir. Son zamanlarda gelişmiş olan lazer oymalı seramik-kaplamalı merdaneler çok daha başarılı olmaktadır (Johnson, 2008:18).



Şekil 6. Hücre şekli ve yapı bilgisi (Kurt, 2012)

Mekanik olarak oyulmuş aniloks merdanelerde hücre Şekil 6 ‘daki gösterildiği gibi ters piramit şeklindedir.

$$\text{Hacim} = D/3 [(A_1 + A_2) + \sqrt{A_1 A_2}]$$

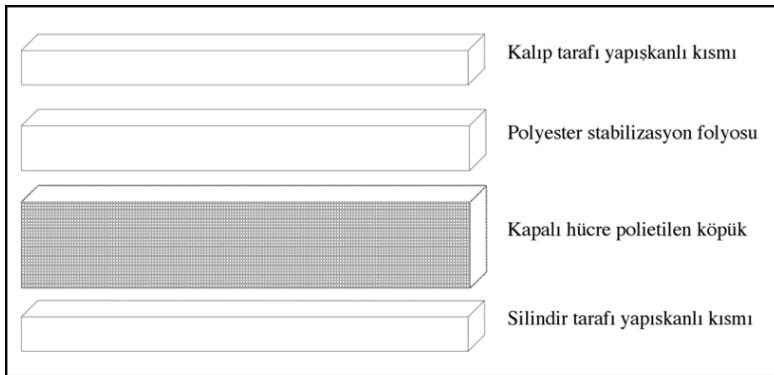
D = Hücre derinliği

A₁ = Hücre tepe (açılma) alanı

A₂ = Hücre alt (dip) alanı

Her bir hücre aniloks merdane boyunca tam olarak aynı şekilde çoğaltılmıştır. Bu nedenle, merdanenin kübik hakim taşıma kapasitesini hesaplamak mümkündür. Fakat öncelikle kullanmayı planladığınız hücrenin şeklinin doğru ölçülmesi gereklidir. Şekil 6’da boyutun hesaplaması için gerekli bölümler göstermektedir (Sinconolfi ve Weigand, 2000:328).

Kalıp Yapıştırma Bantları



Şekil 7. Yapıştırma bandı katmanları

Flekso kalıplarının, çeşitli aşamalardan geçtikten sonra baskının gerçekleştirilebilmesi için kalıp silindirine montaj edilmesi gerekir. Bu montajın gerçekleştirilmesi de yapışkan bantlar sayesinde olur.

Yapışkan bantlar kauçuk ve akrilik yapışkana sahip olarak üretilebilmektedir. Bunların avantajları ve dezavantajları şöyledir; Kauçuk yapışkan bantların avantajı; kuvvetli yapışkanlık, basit üretim, ucuz olması ve dezavantajı ise yaşlanmaya ve ışığa karşı dayanıksız olmasıdır.

Akrilik yapışkan bantların avantajı; sonsuz gelişme potansiyeli, değişik özelliklere açık, eskimeye ve çözücülere dayanıklı olması; dezavantajı ise pahalı olması, karmaşık imalat sürecidir (Parlak, 2002:133).

Kendinden yapışkanlı bantlar baskı plakalarının baskı silindirleri üzerine monte edilmesi için önemli bir rol oynarlar. Pazar araştırmaları baskı kalitesi ve silindir üzerine klişenin güvenli bir şekilde bağlanmasının baskıcılar için en uygun özellik olduğunu vurgulamışlardır. Klişe montaj bantları kumaş, film ve köpük destekli olmak üzere üç çeşittir.

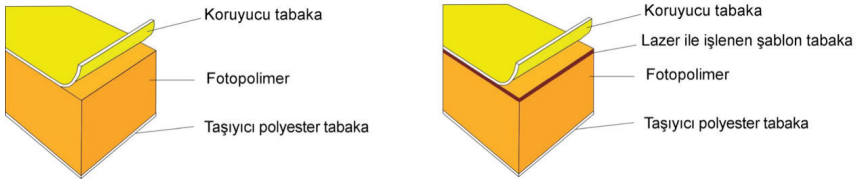
Kumaş destekli klişe montaj bantları yüksek esneklik sağlar. Genelde kauçuk kalıpların sabit olması istenildiğinde ve pürüzlü yüzeylere baskıda özellikle kullanılır. Film destekli klişe, montaj bantları genellikle tesa print olarak adlandırılırlar. Zeminli, tire işlerde ve düşük tramlı yarımton işlerde daha çok kullanılır. Köpük destekli klişe montaj bantları softprint olarak adlandırılır. Üç farklı kalınlığı mevcuttur; 380 µm, 500µm. ve 1500µm dir. Özellikle yüksek tramlı kaliteli baskılar için tasarlanmıştır.

Baskı süresince, yapıştırma bandını oluşturan yapının köpükten oluşan en yumuşak parçası, her basıncı absorblar ve baskı basıncını azaltır (Şekil 7). Bu da kalıbın üzerindeki tram değerlerinin stabil kalmasını ve baskının düşük nokta kazancı değerleri ile gerçekleşmesini sağlar.

Tramli alanlarda oluşan görüntü ya da hem tramlı hem de zeminli alanlardan oluşan alanlardaki baskılar için öncelikle farklı köpük sertlikleri seçilmelidir. Düşük sertlikli köpükler mükemmel kalitedeki yarımton işlerde, orta sertlikteki köpükler yarımton ve tire ya da zeminli işlerin kombinasyonunda kullanılır (Meyer, 2000:19).

Kalıplar

Flekso baskı sisteminin en önemli iki unsurundan birincisi baskı kalıbı, ikincisi ise aniloks merdanedir. Kalıbın esnek oluşu birçok farklı baskı altı malzemeleri üzerine baskı yapabilmesine imkan verir. Farklı sertlikte ve kalınlıkta kullanılan kalıplar ile tire ve tramlı baskılar yapılabilir.



a-) Konvansiyonel Fotopolimer Kalıp b-) Dijital Fotopolimer Kalıp

Şekil 8. Fotopolimer flekso baskı kalıp türleri ve yapıları

Gelişmiş kalıplarda çok katmanlı bir yapı karakteristiği mevcuttur (Şekil 8). Koruyucu tabaka, lazer ile işlenen şablon tabaka, ışığa duyarlı (fotopolimer) katman ve taşıyıcı polyester tabaka olmak üzere tipik olarak dört katman bulunmaktadır. Her tabakanın özel bir işlevi vardır ve bu katmanlar farklı polimer malzemeleri içerdiğinden her işe uygun karakteristiği sağlarlar. Kalıbı kirlenmelerden ve çizilmelerden koruyan film tabaka polimerizasyondan önce kalıp üzerinden kaldırılır. Koruyucu tabaka altında kaplama malzemesi (analog pozlanma için) veya lazer tabakası (dijital pozlanma için) vardır. Dijital fleksoda, fotopolimer kalıp entegre UV opak maske içerdiğinden, fotografik negatif film kullanılmasına gerek yoktur. Bilgisayardan kalıba (CTP) sisteminde kullanılan dijital fotopolimer kalıp üzerindeki maske termal lazer ile yakılır ve sonrasında standart UV ışıklı lambalarla polimerleştirilir. Kalıbın kalbi olan ışığa duyarlı tabaka, belirli bir dalga boyuna sahip UV radyasyona maruz bırakılarak polimerleştirilir ve böylece baskı için gerekli bölgeler oluşturulur. Bu katman aynı zamanda kalıbın kalınlığının 0.127 den 6.35 mm ye kadar farklı çeşitlilikte olmasını da sağlar (Liu ve Guthrie, 2003:91). Taşıyıcı polyester tabaka; ışığa duyarlı katmanın boyutsal stabilitesini ve tutunmasını sağlamak için vardır.

Işığa duyarlı tabakanın en önemli bileşenleri bağlayıcı, monomer ve foto başlatıcıdır. Bağlayıcı, monomer ve foto başlatıcıyı ham bir şekilde içinde barındırır ve matris gibi sunar. Genellikle termoplastik elastomerik bir katı olan bağlayıcı, monomerin pozlanmış kalıp haline gelmesi için kopolimer yapıya dönüşmesini engeller. Sıvı monomer genellikle doymamış akrilat bileşik olan ethylenik ve belirli bazı aromatik ketonlar içeren sıvı polimerizasyon başlatıcıdır (Liu ve Guthrie, 2003:168). Sertlik gibi kalıp özellikleri önemli bileşikler ve plastikleştiriciler tarafından kontrol edilebilir. Kalıp üreticileri kalıpları, sertlik (Shore A) ve kalınlık değerlerine göre kullanılan prosesese ve uygulama alanına göre sınıflandırmışlardır. Baskı kalıbının sertlik derecesi (Shore A), durometre ile belirlenir. Fotopolimer flekso baskı kalıplarının sertliği 34 ile 85 Shore arasında farklılık gösterir (Johnson, 2008:15).

Basılabilirliğe Etki Eden Faktörler

Mürekkep Transferi

Baskı altı malzemesi üzerine doğru mürekkep transferini sağlamak ve mürekkebin baskı altı malzemesi üzerine tutunmasını sağlamak, kaliteli bir baskı yapmak için en önemli adımlardır. Herhangi mekanik bir baskı işlemindeki temel adım, mürekkeplendirilmiş baskı kalıbı ile kağıdın arasındaki kontağın sağlanmasıdır. HSU'nun 1962'de değındiğine göre; üniform sıvı bir mürekkep yüzeye basıldığında yüzeyin en derin kısmının derinliği ilk mürekkep kalınlığına eşit olduğudur. Bununla birlikte daha sonraki araştırmalar mürekkep transferinin çok daha kompleks olduğunu göstermiştir. Baskı altı malzemesi ile baskı tekniğı arasındaki baskı ortamı şartlarının değışkenliği ve mürekkebin özellikleri mürekkep transferini etkilemektedir.

Konvansiyonel ofset baskıda kullanılan baskı mürekkebi yağ içerir ve viskozitesi yüksektir. Uygulanan mürekkep oksidasyon yoluyla kurur. Bu kurumunun absorpsiyon/penetrasyon şeklinde olduğu anlamındadır. Kuruma oldukça uzun bir zamanda gerçekleşir. Viskozitesi oldukça yüksek olan baskı mürekkebi, mürekkebin istenilen kalınlıkta transferinin gerçekleştirilmesi için, düzgün dağıtılmasını sağlayacak oldukça komplike düzenekler istemektedir. Diğeri bir yandan düşük viskoziteli mürekkepler flekso baskıda kullanılır. UV mürekkepler çok az yağ içermekte ve düşük viskozite özelliğı sağlayan organik solventlerle yapılandırıldığı için transfer işleminde çok daha etkilidir. Flekso baskı mürekkep filminin kalıp yüzeyinde ve baskı malzemesinde dağılımını çok daha iyi bir şekilde verir. Şayet çok fazla mürekkep kullanılırsa, baskı çamurlu bir görünüm alır (Meyer, 2000:185).

Baskı mürekkepleri UV mürekkep ve solventlin buharlaşması ile çapraz bağlayıcılar sonucu kurur. Lifli baskı altı malzemelerinde aynı zamanda absorbe olunarak da kurur. Dr. Blade'e sahip bir aniloks silindiri ile flekso mürekkeplerinin akış özelliğı bakımından tek bir tanımlanmış hücre yapısına sahip yüzeyden transferi mümkündür. Burdaki mürekkep transferi, gravür baskıdaki mürekkep transferi ile karşılaştırılabilir.

Herhangi bir baskı tekniğinde transfer edilecek mürekkep miktarı, işe ve kullanılan baskı altı malzemesinin çeşidine göre değışmektedir. Temel kural her bir basılacak elemanın kesintisiz bir şekilde mürekkeplenmesinin sağlanmasıdır. Basılacak elemanlar imajlar olduğu kadar, baskı malzemesi de bunun içine girer. Bu demektir ki; daha iyi bir iş elde etmek için, daha az mürekkep miktarıyla baskının gerçekleşmesi demektir. Böylelikle iş daha temiz bir şekilde ve kenarlarda kırılmalar olmaksızın gerçekleştirilebilir.

Ama bunun yanında çok büyük alanları kaplayacak bir iş ise, baskı efektifini arttırmak için daha fazla mürekkebe ihtiyaç duyar.

Baskı yapılacak yüzeyin düzgün bir yüzey olmaması da, daha fazla mürekkep miktarının harcanması neden olur. Bu durum baskı boyunca kesintisiz olarak mürekkep filminin oluşturulmasını sağlar. Daha kalın bir mürekkep filmi, emilim yapmayan yüzeye göre, emici bir baskı yüzeyi ister (çünkü mürekkep nüfus eder ve emilir). Halbuki basılacak mürekkep miktarını yağ bazlı mürekkep kullanan baskı sistemlerinde imajın yoğun olduğu bölgede mürekkep geçişini mandalları sıkarak veya açarak ayarlamak mümkünken, flekso baskı sisteminde bu mümkün değildir. Aniloks merdanesi, mürekkebi transfer etmek için kullanılır. Belirli bir miktar mürekkebin transferi, aniloks hücrelerinin yapısına, hücre geometrisine ve yüzeyin genel özelliklerine bağlıdır. Baskıya veya baskı altı malzemesinin yapısına bağlı olarak farklı miktarlarda mürekkep miktarı istenirse, farklı hücre sıklığında aniloks merdaneler kullanmak ve farklı ayırım teknikleri veya farklı baskı üniteleri kullanmak gerekir (Meyer, 2000:200).

Zemin Densitesi

Trikromi renkler için zemin densitesi baskı kontrol şeritlerinden ve test sayfasına yerleştirilmiş zeminlerden ölçülür. Trikromi baskılarda zemin densitesi baskı kalitesi açısından anahtar değer olup, baskının renk dengesini direkt etkileyen bir özelliktir. Mürekkep verme sistemlerinin ve baskı altı malzemelerinin çeşitliliği nedeniyle flekso baskı sistemindeki hedef zemin densitesi değerleri, ofset ve tıfdruk baskı sistemlerine göre daha düşüktür. Flekso baskı sisteminde CMYK için aşağıdaki zemin densitesi değerleri (Association For Flexo Printing DFTA'nın önerdiği) kullanılabilir:

Tablo I. DFTA'nın önerdiği zemin densitesi değerleri

C	M	Y	K
1.25	1.20	1.00	1.40

Optik zemin densitesi kontrastlığın ölçümüdür. Bu değer, basılı yüzeyin yansıma faktörünün yüzeyinin yansıtma oranıyla logaritması olarak hesaplanır. Zemin ton için optik baskı yoğunluğu D_s ve yarımton için D_H olarak tanımlanır.

$$D_s = \log_{10} \left(\frac{R_{\infty}}{R_s} \right) \dots \dots \dots \text{Denklem 1}$$

$$D_H = \log_{10} \left(\frac{R_{\infty}}{R_H} \right) \dots \dots \dots \text{Denklem 2}$$

R_S = Basılmış zemin ton değerinin yansıma değeri

R_H = Basılmış tram ton değerinin yansıma değeri

R_{∞} = Baskısız opak zeminin yansıtması

Zemin densitesi her baskı için önemli bir parametredir. Zemin densitesi kabaca ne kadar mürekkebin baskı yüzeyine transfer edildiğinin ölçümü ve görünümüdür. Çok düşük bir zemin densitesi demek baskının donuk görünüyor olması iken, çok yüksek baskı yoğunluğu ise tram ton noktalarının oldukça şişmesi ve zemin alanlara dönme eğiliminde olması demektir. Zemin densitesi baskının kontrastlığının ölçümüdür ve logaritmik fonksiyondur. Genel deyimle, stimulusun logaritmasına bağlı psiko-fizyolojik bir algıdır (Tollenaar ve Ernst, 1961:214). Optik baskı yoğunluğu, D_V (zemin ton) ve D_R (tram ton) tarifi edilirse;

$$D_V = \log \left(\frac{R_{\infty}}{R_V} \right) \dots \dots \dots \text{Denklem 3} \quad D_R = \log \left(\frac{R_{\infty}}{R_R} \right) \dots \dots \dots \text{Denklem 4}$$

R_R = Tram ton yansıma faktörü

R_{∞} = Baskısız zeminin yansıtma değeri

R_V = Tam zemin yansıma değeri

Optik baskı yoğunluğu D sıfırdan doymuş değere kadar farklılık gösterir. Şekil 9 baskı yüzeyinde mürekkep tabakasının artışı ve arasındaki ilişkiyi gösterir (Tollenaar ve Ernst, 1961:234).

Trapping

Baskıda gerçekleşen trapping basılan birinci transparan mürekkebin, üzerine basılan ikinci transparan mürekkebi kabul etmesi ve sonuç olarak elde edilen renge etkisi olarak tanımlanabilir. Trapping değeri, baskı kontrol şeritleri üzerindeki ilgili alanlardan ölçülür ve baskı yapılırken hangi rengin önce, hangisinin sonra basıldığı önemlidir.

Zemin ton yoğunlukları iki kromatik renk için ayrı ayrı ölçülür, sonra her ikisinin üst üste basıldığı alanlardan, trapping değeri yüzde değer olarak ölçülür. Yüzde olarak ifade edilen değer, ne kadar yüksekse bağlanma o kadar iyidir (Sönmez ve Özden, 2019). Bu nedenle baskıda kullanılacak mürekkeplerin aynı seriden olması, baskı sırasında farklı mürekkep markalarının kullanılmaması çok önem taşır. Ayrıca renk ölçümü yapılacaksa, basılan mürekkebin rengi $L^*a^*b^*$ cinsinden, spectral fotometre ile ölçülür (Gençoğlu vd., 2000:170).

Nokta Kazancı

Nokta kazancı, baskı kalıbındaki tram noktası çapının, basılmış tram noktası çapına göre büyüme değerinin hesaplanmasıdır. Nokta değerindeki bu artış, mürekkep baskı altı malzemesine transfer edildiğinde, mekanik kazanç ve optik kazanç olmak üzere iki şekilde olur. Mekanik kazanç fiziksel olarak çapta bir artışın olmasıdır. Bunun sebebi mürekkebin baskı kalıbı ile kağıt arasındaki basınca bağlı olarak yanlamasına bir şekilde yayılmasından kaynaklanır (Lagerstedt ve Kolseth, 1995:269). Mekanik nokta kazancı noktanın kağıt üzerine transfer edilmesi ve absorpsiyon yoluyla kuruması sürecinde gerçekleşmeye devam eder. Burda emilim olduğundan dolayı mürekkep dikey bir doğrultu izleyecektir fakat yanlara doğrudan bir yayılım sergileyeceğinden noktanın çapında bir büyüme söz konusu olacaktır. Plastik ve metalize baskı altı malzemelerinde dikey emilim gibi bir sorun yaşanmaz. Optik nokta kazancı ise kağıdın içinde yayılan ışığın bazı tram noktalarının altına geçmesi ve mürekkebin bu ışıkları absorblaması sonucu oluşur (Yule ve Nielsen, 1951:65). Bu kaybolan ışık, tramlı baskıların daha koyu gözükmesi ve ton değerlerinin artması demektir. Optik nokta kazancı baskı kağıdının opaklık değerine ve yüzey yansıtmasına bağlı olarak değişebilir (Perkowski, 2006:20).

Zemin densitesi, nokta kazancı fiziksel ve optik nokta şişmesinin kolektif bir etkisidir. Murray-Davies denklemi kullanılarak tahmin edilebilir (Murray, 1936:721).

$$A_D = \frac{1-10^{-D_H}}{1-10^{-D_S}} \times 100 \quad \dots\dots \text{Denklem 5}$$

$$F_D = A_D - A_R \quad \dots\dots \text{Denklem 6}$$

$$A_D = \text{Noktaların etkili alanı (\%)}$$

$$F_D = \text{Nokta şişmesinin tamamı (\%)}$$

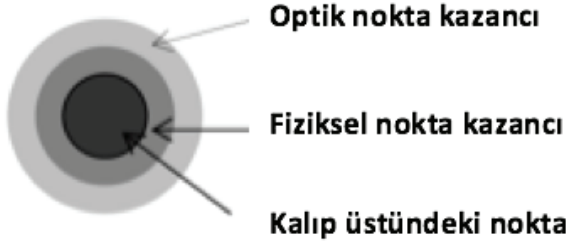
$$A_R = \text{Yarım ton nominal alanı (\%)}$$

$$D_H = \text{Yarım ton densitesi}$$

$$D_S = \text{Zemin densitesi}$$

Nokta kazancı, baskı nipinin ve mürekkebin yayılmasının nokta ve kağıt arasındaki deformasyonunun bir sonucudur. Flekso baskıda basılacak form baskı nipinden dolayı sıkıştırılır ve üretilmiş olan kalıptaki nokta değeri daha büyük bir nokta haline gelir. Mürekkebin tramlı bir bölgedeki tram noktasında yayılması ve noktanın deformasyonu demek;

her ne kadar baskı sisteminin aynı şekilde basmak için çabalamasına rağmen, basılmış nokta değerinin orjinal nokta değerinden daha büyük hale gelmesi anlamındadır. Fiziksel nokta kazancı mürekkebin yayılma etkisi ve baskının genişlemesi demektir ki, bu da kalıptaki nokta değeri ile baskıdaki nokta değeri arasındaki farklılıktır. Buna ilaveten, fiziksel nokta kazancında, kağıtta ışık yayılmasından dolayı optik nokta kazancı da vardır (Şekil 9). Optik nokta kazancı, yansıyan ışık altında baskı incelendiğinde (algılandığında veya ölçüldüğünde) daima vardır (Perkowski, 2006:22).



Şekil 9. Nokta kazancı oluşumu

Toplam Nokta kazancı, tramlı baskının ölçülmesi ile hesaplanabilir (R). Zemin densite R_v ve basılmamış kağıdın reflektif değerine R_∞ bağlı olarak ölçülür. Basılmış noktanın kapladığı A yüzde alanı daha sonra Murray- Davies denklemi ile hesaplanabilir (Murray, 1936:744).

$$R = AR_v + (1 - A)R_\infty \dots\dots\dots\text{Denklem 7}$$

Bu aynı zamanda A olarak ifade edildiğinde;

$$A = \frac{(R - R_\infty)}{(R_v - R_\infty)} \dots\dots\dots\text{Denklem 8}$$

Zemin ve yarımton densiteleri 5 ve 6 nolu denklemlerle bağlantılıdır. Baskının etkili kapsamı F_D olarak hesaplanabilir;

$$F_D [\%] = \left[\frac{(1 - 10^{D_R})}{(1 - 10^{D_V})} \right] * 100\% \dots\dots\dots\text{Denklem 9}$$

D_R yarımton densitesi ve D_V zemin densitesi ve mutlak nokta kazancı yüzde olarak hesaplanabilir:

$$\text{Dot gain} = F_D - F_{nom} \dots\dots\dots\text{Denklem 10}$$

Nokta kazancı-kayıbı ile ilgili yapılan müdahalelerde en önemli unsurlardan biri de bump-up (başlangıç noktası) curvelerinin

oluşturulmasıdır. Flekso baskı kalıbı yapım sürecinde kalıp üzerindeki nokta büyüklüklerinin baskıda optimum sonuçları vermesi gerekmektedir. Bu sonuçları elde edebilmek için kalıp üzerinde oluşturulacak minimum (%1 ile %10 arası) noktaların bump-up curve ile ayarlanması gerekmektedir. Örneğin; kalıp üzerinde elde edilen minimum %6'lık nokta elde edilirken bump-up curve ile müdahale edilerek elde edilen nokta başlangıcı %2'ye çekilebilmektedir.

Flekso baskı sistemi ambalaj sektöründe yaygın kullanılan bir baskı sistemidir. Yukarıda flekso baskının temel bileşenlerine ve bu bileşenlerin baskı kalitesi üzerinde etkilerine yer verilmiştir. Yer verilmiş bu etkenler dışında baskı makinesinin, mürekkebin, baskı altı malzemesinin ve kalıbın kalitesi ile baskı operatörünün mesleki deneyimi ve yeterliliği yapılan baskının kalitesini daha üst seviyelere taşıyacaktır.

KAYNAKLAR

- Bould, D.C.: “An Investigation into Quality Improvements in Flexographic Printing”, Doktora Tezi, University of Wales Swansea, Swansea, UK., (2001) 30.
- Gençoğlu, E.N.; Şimşeker, O.; Özdemir, L.: “Flekso Baskı Sistemi” Dupont, İstanbul, Türkiye, (2000), 170.
- Hofstrand, E.H.: “Flexographic Post-Printing of Corrugated Board”, Doktora Tezi, Karlstads University, Karlstad, Sweden, (2006) 40,42.
- Hsu, B.: Some Observations on the Ink-Paper Relationship During Printing, Pergamon Press, New York, Banks, W. H. Ed., vol. 2, (1962), 1-10.
- Johnson, J.: “Aspects of Flexographic Print quality and relationship to some printing parameters”, Doktora Tezi, Karlstads University, Karlstad, Sweden, (2008) 8, 10, 15,18.
- Kipphan, H.: “In Kipphan (Ed.) Handbook of Print Media”, Letterpress Printing, Springer, Heidelberg, Germany, (2001) 402.
- Kipphan, H.: “Handbook of Print Media Technologies and Production Methods”, Berlin, Heidelberg, Germany, (2001), 98.
- Kurt, M.B., “Flekso Baskı Sisteminde Kullanılan Baskılı Malzemelerinin Ve Kalıbın Basan Yüzey Yüksekliğinin, Kaliteye Etkisinin Tespit Edilmesi” Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Matbaa Eğitimi Doktora Tezi, İstanbul, 2012.
- Lagerstedt, P.; Kolseth, P.: “Influence of Energetics on Ink Transfer in Flexo Printing”, Advances in Printing Science and Technology 23rd Conference Paris, France, (1995), 269.
- Liu, X.; Guthrie, J. T.: “A review of flexographic printing plate development”, Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions (2003) 91,168.
- Meyer, K.H.: “Flexo Printing Technology” DFTA, Stuttgart, Germany, (2000), 19, 185, 200.
- Murray, A.: “Monochrome Reproduction in Photoengraving”, Journal of the Franklin Institute, vol. 221, no. 6, (1936), 721, 744.
- Oum, E.: “Flexo Plate – Quality Unmasked”, Flexo, (2000) 18.
- Parlak, H.: ”Flekso Baskıda Nokta Kazancının Baskı Kalitesine Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, (2002), 133.
- Perkowski, P.: “The Graphic Corrugated Market Growth Opportunities for Flexographic Printing”, Flexo., (2006) 18, 20, 22.
- Sinconolfi, F.N.; Weigand, C.; Paris, G.J.: “Flexography principles and practices” FTA, Bohemia, NY (1991), 328.

Sönmez, S.; Özden, Ö.; The influence of pigment proportions and calendering of coated paperboards on dot gain, Bulgarian Chemical Communications, 51(2):212-218, (2019).

Tollenaar, D.; Ernst, P.A.H.: “Optical density and ink layer thickness Problems in High Speed Printing”, Proceedings of the Sixth International Conference of Printing Research Institutes, New York, USA, (1961), 214, 234.

URL 1 : <https://www.labelsandlabeling.com/news/latest/gidue-launches-m9-press-packaging> , Son erişim tarihi : 07.04.2021

URL 2 : <http://www.sentezambalaj.com.tr/> Son erişim tarihi : 07.04.2021

Yule, J.A.C.; Nielsen, W.J.: “The Penetration of Light into Paper and its Effect on Halftone Reproduction”, Tech. Assoc. Graphic Proc., vol. 3, (1951), 65.

Bölüm 7

COVID 19 SALGINI EKSENİNDE İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ VE TÜRKİYE

Arzu CANSARAN¹

¹ Prof. Dr., Amasya Üniversitesi Eğitim Fakültesi; ORCID: 0000-0002-0912-147X

COVID 19 SALGINI ve DÜNYAYA ETKİLERİ

Son zamanlarda dünya genelinde pek çok sebepten ötürü afetler çok daha fazla yaşanmaktadır (Kılıç, 2020). Dünya Sağlık Örgütü (WHO); bir olayın afet olarak tanımlanabilmesi için; zarar, ekonomik kayıp, insan sağlığının ve sağlık hizmetlerinin bozulması vb. sonuçların ortaya çıkması gerektiğini belirtmiştir. Bu sonuçların nedenlerden birisi de “biyolojik afetler”dir. Biyolojik afetler; böcek istilaları ile, salgın hastalıklarla, toksik mikrobiyolojik canlıların kazara salınması ya da bazı hastalık etkenlerinin kasıtlı olarak kullanımıyla meydana gelebilir (Narayanan et al., 2018).

Savaş veya terör amacıyla, ekosistemlerde olumsuz etkiler meydana getirmek ve canlı varlıkları öldürmek hedefiyle kullanılan biyolojik ajanlara (mikroorganizmalar/toksinler) biyolojik silah adı verilmektedir. Biyolojik silahların, diğer silahlara göre belirli avantajları bulunmaktadır ve bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir: üretim, depolanma ve taşınmalarının daha kolay ve az maliyetli olması, az miktarda dahi oldukça büyük etkiler oluşturabilmesi, kısa sürede pek fazla kişiye etki edebilmesi, bazılarının oldukça uzun bir zaman dilimi içerisinde kalıcı olabilmesi, teşhis edilebilmelerinin zor olması, hayvandan insana ve insandan insana bulaşabilmesi, endişe, korku, panik ve kargaşa ortamı meydana getirmesi vb. (Dökmeci, 2018).

Koronavirüsler; insanlar dahil memeliler ve kuşlar arasında yaygın olarak görülen ve bilhassa solunum hastalıklarına ve nörolojik rahatsızlıklara yol açan zarflı RNA virüsleridir. İnsanlarda hastalık etkeni olan altı koronavirüs türü mevcuttur. Dört tanesi (229E, OC43, NL63, HKU1) yaygındır ve karakteristik olarak bağışıklık sistemi güçlü olan kişilerde basit soğuk algınlığı semptomlarına sebep olurlar. Hayvanlar ve insanlar arasında bulaşa neden olan diğer iki tip ise, şiddetli akut solunum sendromu (SARS-CoV) ve Ortadoğu solunum sendromu (MERS-CoV) hastalıklarına yol açmakta ve bazen ölümcül hastalıklarla bağlantılı olabilmektedir (Zhu et al., 2020). COVID-19’a neden olan patojen, ilk olarak 2020 yılının Ocak ayı sonunda SARS-CoV-2 olarak isimlendirilen yeni bir koronavirüstür. SARS-CoV-2’nin genetik dizilimlerinin diğer koronavirüs türlerine benzemesi sebebiyle, yarasalardan köken aldığı tahmin edilmektedir (He et al., 2020). Biyolojik hastalık etkenleri, ister doğal bir salgın başlatsınlar isterse de laboratuvarlarda kasıtlı olarak biyolojik silah amacıyla ya da kazara üretilmiş olsunlar; bölgesel ya da global biyolojik afet oluşturma özelliğine sahiptirler.

Koronavirüslerin doğal kaynakları “yarasalar”dır. Yarasalardan genellikle evcil hayvanlara, onlardan da insanlara bulaşmaktadır. 2003’te Çin’de saptanan SARS-CoV salgınında, koronavirüslerin yarasalardan misk kedilerine, onlardan da insanlara geçtiği ve insandan insana

bulaşabilme özelliği kazandıkları belirtilmiştir. MERS-CoV, salgınında ise hastalık develerden insanlara geçmiştir (Cui et al., 2019). 2019 yılının sonlarında, Çin'in Wuhan şehrinde ortaya çıkan ve CoVID-19 olarak isimlendirilen SARS-CoV2 virüsün kaynağının da yarasalar olduğu, ara konak olarak ise pangolinlerden insanlara geçtiği bildirilmiştir (Lorentzen et al., 2020). Coronavirüsler, firavun faresi, deve, yılan, timsah ve maymun gibi ara konaklarda da tespit edilmişlerdir (URL 1).

COVID-19 virüsü (SARS-CoV-2) doğal çevrede, havada, yüzeylerde ve suda yaşayabilmektedir. Havada, COVID-19 virüsü damlacıklar, toz veya partiküler halde yer alabilmektedir (Sharma et al., 2020). COVID-19 tüm yerkürede yayıldıkça, dezenfektanların artan kullanımı, su ekosistemlerinde önemli felaketlere yol açabilecektir (Zhang et al., 2020).

COVID-19 krizi tüm dünyaya ekonomik, sosyal ve çevresel etkileşimlerin ne kadar güçlü ve birbirine bağlı olduğunu göstermiştir. Doğal kaynakları korumanın önemi anlaşılırken, ekolojik sistemlere uyum sağlanması gerektiği ve doğal dengeyi bozabilecek etkilerden kaçınmanın zorunluluğu da ortaya çıkmıştır. Bu nedenle küresel ısınma ile yerküreye verilen zararın; deniz seviyesinin yükselmesi, kuraklık ve çölleşme, susuzluk, açlık, iklim koşullarında dengesizlikler gibi önemli problemlere yol açacağını görmek hatta yaşamaya başlamak, gerekli tedbirleri almak ve toplumsal direnci artırmanın zorunluluğunu gözler önüne sermiştir (South et al., 2018). Ekosistemlerin parçalanması ve bunun sonucunda tür çeşitliliğinin azalması ile hastalık yapıcı ajanlar da yok olabilirler. Ancak bunun tam tersinin yaşanması ihtimali çok daha yüksektir. Küçülen habitatlar doğada karşılaşma ihtimalleri bulunmayan bazı canlıların bir araya gelmesine ve bunlar arasında patojen alışverişine yol açabilir. Patojenler ise, yeni konakçıda mutasyonlarla değişerek evrimleşebilirler. Ekosistemlerin tahrip edilmeleriyle vektörlerin ya da konakçıların avcılarının yok olması sonucu, besin zincirlerinin bozulmasıyla hastalık yapıcı (patojenik) türlerin çoğalması ve bulaşıcılıklarının da artması mümkündür. Yani ekosistem tahribatına sebep olan antropojenik faktörlerin, salgınlar üzerinde birçok tahmin edilemeyen olumsuz etkileri bulunmaktadır. İklim değişikliğinin sonuçlarından birisi de salgın hastalıkların giderek artması muhtemel oranlarda çoğalarak, daha büyük alanlarda etkili olmalarıdır. Yine değişen iklim şartlarına adapte olamayan canlıların ölmeleri ya da göç edememeleri, biyolojik çeşitlilik kaybını çoğaltarak seyreltme etkisi oluşturacaktır. Bu durumda yukarıda bahsedildiği üzere, patojenlerin yeni taşıyıcı ve konakçılarla buluşabilmesi ihtimalini artıracaktır (URL 2). Öte yandan pestisitlerin ve kimyasal gübrelerin yanlış ve aşırı kullanımları, toprak mikrobiyolojisini bozmakta ve tozlaşma olayında rolleri büyük olan arıları yok etmektedir.

Bu da tabiattaki doğal döngünün dengesinin bozulması anlamına gelmektedir. Tüm bu sebeplerle, “antroposen çağı” olarak adlandırılan, içerisinde yaşadığımız çağda türlerin nesillerinin tükeniş oranları, insanlık geçmişinde görülen tür kayıplarının bin katıdır (URL 3).

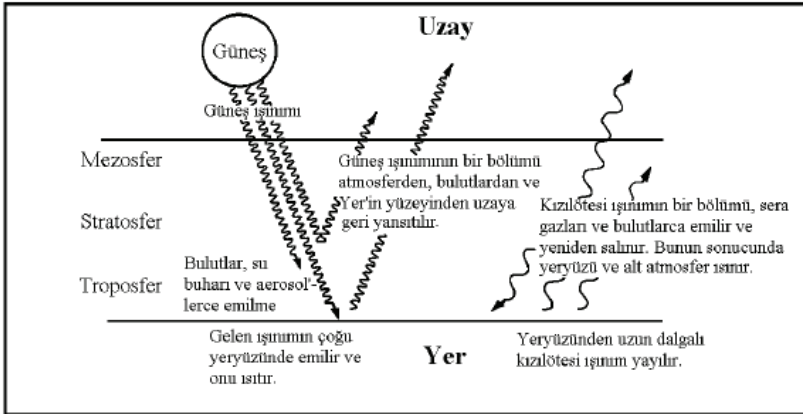
Covid 19 pandemisinden dolayı ilk etapta endüstriyel faaliyetlerin durma noktasına gelmesi ve insanların evlerinde kalmaları nedeniyle, hava kalitesinde iyileşme ve sera gazı emisyonlarında düşme tespit edilmiştir. Bu durum kalıcı olmamakla birlikte, ekonomik faaliyetler çoğaldıkça buna paralel olarak emisyon seviyeleri de artacak ve yavaş yavaş salgından önceki ölçüte ulaşılacaktır. Salgın sırasında, insan hareketliliğinin de sınırlanması sonucu yabancı yaşam da gelişmeye başlamıştır. Bunların yanında; uzaktan eğitimin ve uzaktan çalışmanın avantajları ortaya çıkmıştır ki bu da gelecekte daha az aracın kullanılması ve daha az sera gazı emisyonu anlamına gelmektedir. En çok sera gazı salımı yapan ve tüm emisyonların dörtte birinden sorumlu olan Çin’de ilk karantina uygulamasından sonra CO₂ emisyonu önemli oranda düşmüş, fakat karantinanın yumuşatılmasıyla kısa sürede değerler salgın öncesi seviyelere ulaşmıştır. Avrupa’da ise korona dolayısıyla karantina sürecinde, elektrik enerjisi ihtiyacı %14 azalmış, ayrıca elektrik üretimi kaynaklı sera gazı emisyonlarında da %39’luk düşüş meydana gelmiştir. (URL 4, URL 5). Karantina süreci, karasal ve sucul ortamlarda yaşamlarını devam ettiren hayvanların, tahmin edilenden çok daha kısa sürede yeni duruma uyum sağlayabileceklerini ve kendilerine ait olan yerleri her zaman hızlı bir şekilde geri alabileceklerini ortaya koymuştur. Şehre inen, kıyılarına yaklaşan yabancı canlılara ait fotoğraflar ve videolar, tehdit altında hissetmediklerinde ve kendilerine yaşayacak sahalar bırakıldığında, hayvanların (nesli yok olmakta olanlar dahil) sayılarının hızla artabileceğini ve doğal dengenin tekrar kurulabileceğini göstermiştir. Karantina boyunca; San Francisco sokaklarında çakallar, Mumbai’de tavus kuşları, Barselona’da ise yabancı domuzları görülmüştür. İngiltere’nin nadir bitki ve arılarının sayıları oldukça artmıştır. Böyle giderse, okyanusların bile 30 yıl içinde tamamen sağlıklı bir dengeye kavuşabilecekleri öngörülmüştür (URL 6). Küresel bir hale gelen, bütün dünyayı kuşatan bir salgın sürecinde “pozitif” etkilerden bahsedilmesi yadırganabilecek bir durum olsa da, salgın krizlerinin tekrar yaşanmaması ve tekrarının önlenemediği zamanlarda da, alınan derslerle muhtemel etkilerinin en aza indirilebilmesi için, yapılabilecek tüm gayretlerin gösterilmesi elzemdir.

SERA ETKİSİ, KÜRESEL ISINMA VE İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ

Tarih boyunca dünyanın iklim şartlarında birçok değişimler meydana gelmiştir. Endüstri devrimi ile birlikte gelişen ve 20 yüzyılda hızını artıran

antropojenik etkilerle, doğal iklim değişiminin yerini küresel ısınmaya bağlı iklim değişimi almıştır. İnsan faaliyetleri sonucunda oluşan CO₂, CH₄, N₂O, CFC, O₃ vb. sera gazlarının atmosferde yoğunlaşması sonucunda, yeryüzüne yakın atmosfer katmanlarıyla yeryüzü sıcaklığının yapay olarak çoğalması olayı “küresel ısınma” olarak adlandırılırken, küresel ısınmaya bağlı olarak iklimsel faktörlerin değişimi de “iklim değişikliği” şeklinde isimlendirilmektedir (Doğan, 2005). İklim değişikliğinin, hem küresel hem de bölgesel anlamda pek çok etkileri mevcuttur ve bu etkiler zamanla artmaktadır. Ayrıca, iklim değişikliği yerküreyi sosyal ve ekonomik açılarından da olumsuz yönde etkilemektedir (Doğan&Tüzer, 2011). Kuraklık ve çölleşme; meteorologların, ziraatçıların, klimatologların, sosyal bilimcilerin vb. toplumsal tüm parçaların bilmesi ve çözüm üretmek üzerine birlikte hareket etmesi gereken konulardır.

Sera Etkisi (Limonluk Etkisi), güneşten gelen kısa dalga boylu ışınların yeryüzüne çarptıktan sonra, uzun dalga boylu ısı ışınları halinde atmosferde yer alan sera gazlarınca tekrar yeryüzüne geri gönderilmesidir (Şekil 1). Sera etkisi özellikle atmosferik sudan kaynaklanmaktadır. Toplam sera etkisinin %85’ini su buharı, %12’sini ise atmosferik su oluşturmaktadır. Suyun sebep olduğu sera etkisi yanında, insan kaynaklı gazlar da sera etkisine yol açmaktadır. Sera gazları olarak adlandırılan bu gazlar; CO₂, CFC, CH₄, Azot Oksitler ve O₃ şeklinde sıralanabilirler (Aksay vd., 2005). Özellikle endüstri devriminden sonra, sera etkisi çok artmış ve alt troposferdeki sıcaklık artışı ciddi boyutlara gelmeye ulaşmıştır. Sıcaklık atmosferde, son 50 yılda 0.8 °C artmış bulunmaktadır (Hurrell&Deser, 2010).



Şekil 1. Sera etkisinin şematik gösterimi (Türkeş vd., 2000).

Sera Etkisi'nin sonucu olarak gelişen *küresel ısınma*, sanayi devriminden sonra, bilhassa fosil yakıtların kullanılması, ormanların

tahrip edilmesi, yanlış tarımsal faaliyetler, yoğun sanayi tesisleri vb. antropojenik etkilerle atmosfere bırakılan sera gazı emisyonlarının, atmosferde hızla artışlarına bağlı olarak, şehirleşme ve nüfus artışının da etkisiyle, yeryüzü ve atmosferin alt tabakalarında karşımıza çıkan sıcaklık artışıdır (Türkeş, 2008a). *İklim değişikliği* ise küresel ısınmanın bir sonucudur (Türkeş, 2012).

Küresel ısınma, yerkürenin bütün bölgelerinde doğal yaşamı tehdit etmektedir. Denizlerin sıcaklık artışına da neden olmakta ve sucul habitatlar ile suda yaşayan canlılar, ekolojik toleranslarından dolayı bu durumdan olumsuz etkilenmektedir (Wrona, 2006). Genellikle insan kaynaklı olarak ortaya çıkan iklim değişikliği sorunu, dünya ekseninin hafif kaymaları, güneş faaliyetlerindeki zamansal değişiklikler, volkanik hareketler, kıta kaymaları vb. doğal sebeplerle de oluşabilmektedir (Mol & Doğruyol, 2012)

Tutulan jeolojik kayıtlar, buzulların hacimlerinin azalması, denizlerin su seviyelerinin artması, göllerin su sıcaklığının yükselmesi, yapılan güncel ölçümler, matematiksel modellemeler ve aerosoller küresel ısınmanın en önemli kanıtlarıdır. İklim tiplerinin değişmesi, deniz seviyelerindeki artışlar, biyoçeşitliliğin azalması, salgınlar, böcek istilaları, kuraklık, çölleşme, açlık, susuzluk vb. etkiler ise küresel ısınmanın beklenen ve yaşanmaya da başlanan sonuçlarıdır. Kutuplarda sıcaklık artışının, dünya ortalamasının 2 katı olacağı öngörülmektedir. Bu durum ise kutuplardaki buzulları eritecek ve deniz suyu seviyeleri artış gösterecektir. Bu artışlar, toprak kayıplarının yanında, kıyıya yakın temiz su kaynaklarının da denizle birleşerek kirlenmeleri sonucunu doğuracaktır. Yazla-kış ve geceyle-gündüz arasındaki sıcaklık farklarının düşmesi, rüzgarların sıklık, şiddet ve yönlerini değiştirecektir. Küresel ısınmayla birlikte yaşam kuşakları kuzeye doğru kayacak ve bu durum biyolojik çeşitliliği zor durumda bırakacaktır. Çevre şartlarındaki hızlı değişimler, bitki ve hayvan türlerini küresel yok oluşla karşı karşıya bırakabilecektir (Cansaran, 2020a). Küresel ısınmanın neden olacağı etkilerin, balıkçılık kesimindeki sonuçlarını tahmin etmek ise oldukça zordur. Muhtemelen, yüksek sıcaklığa hoşgörüsü olmayan türler, ya yok olacak ya da daha soğuk sulara göç edeceklerdir (Lespinas et al., 2014).

Dünyadaki gıda güvenesi; doğal olaylar, tutarsız politikalar, sosyo-ekonomik faktörler vb. birçok etken tarafından etkilenmektedir. Gıda güvenesinin sağlanamama nedenleri arasında; küresel ısınma, tüketilebilir su miktarının azalması, tarımda kuraklaşma, toprağın verimsizleşmesi, erozyon, ürünlerde hastalık yapıcı mikroorganizmaların direnç kazanması, tarım arazilerinin miras paylaşımı yoluyla küçültülmesi, nüfusun hızlı artışı, kentleşmenin çoğalması, organik gıdalara talebin artışı vb. sayılabilir. Bu durum ise “açlık” faktörünü giderek yaygınlaştırmaktadır

(Erbaş&Arslan, 2012). Gıda üretimini azaltan en önemli faktör ise iklimdir (Nah&Chau 2010). Küresel ısınmanın iklim üzerindeki olumsuz etkileri, gıda verimini de düşürecektir. Yağış rejiminin değişimi sebebiyle, bazı tarım alanları kuraklaşırken, bazıları da sel suları altında kalabilecektir. (Munir et al., 2010). Son yıllarda yerkürede izlenen pek çok değişiklik, iklim şartlarındaki değişimlerin birer sonucudur. İklim değişikliği, iklimsel özelliklerin ve ortalamaların dengesiz bir şekilde değişim göstermesidir. İklim değişikliği, dünyadaki hemen tüm ekosistemlerin bozulmaya başlamasına yol açmaktadır (Jennings &.Brander, 2010).

Küresel ısınmanın olumsuz etkilerinin ortadan kaldırılması, ancak CO₂ emisyonlarının dünya çapında %20-50 azaltılması ile söz konusu olabilecektir. İnsan kaynaklı CO₂ emisyonlarının yaklaşık % 70'i ise fosil yakıt kullanımı ile ilişkili olup, yenilenebilir enerji kaynaklarına geçilmesi durumunda, atmosfere karışan CO₂ oranları düşürülebilecektir. Ayrıca, fosil yakıt vergisinin artırılması; toplu taşımacılığın yaygınlaştırılması; daha az enerji gerektiren teknolojilerin ve yüksek yakıt tasarrufu sağlayan bina ve araçların kullanılmaları, özellikle de ormanların ve biyolojik zenginliklerin korunması sera etkisi, küresel ısınma ve iklim değişikliklerinin önüne geçebilmek için yapılması zorunlu faaliyetlerdir (Aksay vd., 2005).

En kötü iklim değişikliği sonuçları, ekstrem olayların sıklık veya şiddetlerindeki artışlar ile ilişkili olanlardır. 1980'lerde başlayan kutup buzullarının erimesi; 2003'de Avrupa'yı etkisi altına alan sıcak hava dalgası; Yunanistan ve Doğu Avrupa'nın bazı kesimlerinin aşırı soğuması; Rusya ve Ukrayna'da azalan yağışlar; sel, kuraklık, heyelan, deprem, yangın vb. olayların çoğalması ve kasırgaların tropikal ülkelerdeki yıkıcı etkileri bu durum en bariz örnekleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Hertsgaard, 2001).

Küresel ısınma ve iklim değişikliği, gün geçtikçe dönüşü olmayan bir geleceğe doğru dünyamızı değiştirmektedir. Sık sık aşırı iklimsel olaylar yaşadığımız son dönemde, aniden tüm dünyayı değiştiren ve hayatı neredeyse durma noktasına getiren Covid-19 salgını karşımıza çıkmıştır ve salgınla mücadeleimiz devam etmektedir. Bu pandeminin sebepleri incelendiğinde; salgının gezegenin kaynaklarının sorumsuzca ve şuursuzca yok edilmesi, biyolojik çeşitliliğin azalması, habitat değişikliği ve insanların yabani hayvanlar ile hayvan pazarlarında doğal sürecin ötesinde yakınlaşmasına bağlı olarak ortaya çıktığı gözlemlenmektedir (URL 7).

COVID 19 SALGINI VE İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ İLİŞKİSİ

Covid 19'un laboratuvarında biyolojik silah amaçlı üretilmiş olabileceği dahi düşünüldü ama hiç kimse, bu krizi bir de ekolojik açıdan

incelemek istemedi. Acaba insanlar doğaya yaptıklarının karşılıklarını alıyormuydular mı?

İnsanoğlu yerleşik düzene geçtikten sonra, iklimler dünyada büyük farklılıklar gösterdi. Bu değişikliklerin sebebi ya doğal ya da insandan kaynaklı etkilerdi. Sera etkisinin akabinde gerçekleşen küresel ısınmanın meydana getirdiği iklimsel değişimlerin, en önemli neticelerinden biri de insanların sağlıkları üzerinedir. Bazı alanlarda kurak devrelerden sonra görülen yüksek yağış miktarları, virüslerin genlerindeki ani değişimleri (mutasyonları) artırmış ve bu sebeple bilhassa kuzey enlemlerde az görülen birtakım hastalıklar daha çok görülmeye başlamıştı. Bunun yanında; Kırım-Kongo Kanamalı Ateşi (KKKA), Ebola Virüsü Hastalığı (EVD), Orta Doğu Solunum Sendromu (MERS), Şiddetli Akut Solunum Sendromu (SARS-CoV) ve Yeni Koronavirüs Hastalığı (COVID-19 pandemisi) vb. önceden rastlanmayan yeni hastalıklar da gelişmeye başladı. Küresel ısınma sebebiyle, hava sıcaklığının 1-2 °C artması dahi salgınlara yol açabilirdi ve maalesef beklenen oldu. İlave olarak; böcek yumurtalarının ölmesine neden olan gece ve kış soğuklarının şiddetlerinin düşmesi de, mühim bir problem olarak ortaya çıktı. Bu durum birtakım böcek türü topluluklarında aşırı artış ve yerkürenin bazı bölgelerinde böcek istilaları meydana getirmeye de başladı (Cansaran, 2020a).

Covid-19 salgını ile iklim değişikliği arasında, her ne kadar doğrudan bir ilişki gözlenirse de iklim değişimleri ile salgın hastalıklar arasında önemli bir bağlantı vardır. Özellikle ormanların yok edilmesi, yabani hayvanların insanlara daha çok yaklaşabilmelerine yol açmaktadır. Bu durum ise hayvanlardan insanlara geçen (zoonotik) virüslerin, türler arası sıçrama yapma ihtimallerini artırmaktadır (Koundouri, 2020).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), küresel salgın hastalıkları artırıcı muhtemel etkileri nedeniyle, iklim değişikliği konusunu yakından izlemektedir. Özellikle sıtma üzerine yapılan çalışmalar, yerküre sıcaklığında oluşabilecek 3°C'lik bir artışın, sıtma bulaşma riski bulunan kişi sayısını %3-%5 artıracığını (birkaç yüz milyon insan) ortaya koymaktadır (URL 8). Her ne kadar günümüzdeki en kötü senaryo olarak öngörülen 4,5°C'lik sıcaklık artışı muhtemelen görülmeyecek olsa bile, 3°C'lik sıcaklık artışının 2100 yılında gerçekleşebileceği ihtimali bilim insanlarınınca ifade edilmektedir. İklim değişikliği ve salgın hastalıklar arasında görülen bağlantıya verilebilecek en önemli örneklerden birisi de; 2014-2016 yıllarında ortaya çıkan “Ebola salgını”dır. Bu salgının en büyük nedenlerinden birinin, tarım alanı açmak amacıyla Batı Afrika ormanlarının ortadan kaldırılması olduğu belirtilmektedir (Davis, 2015).

İklim senaryolarına göre, küresel ortalama deniz seviyesinin, 1990-2100 yılları arasında 0.09- 0.88 m. yükseleceği ve bu yükselmenin ise

buzulları eriteceği hesap edilmektedir (Türkeş, 2007; Türkeş, 2008a). Bu durum ise ABD’de 25.000 km’ye varan bir toprak kaybına, Hollanda, Kuzey Denizi, Po Nehri, Karadeniz kıyıları gibi bazı sahalarda ise sel baskınlarına yol açacaktır. Bununla beraber, biyolojik kökenli bir çok salgın hastalığın ortaya çıkabileceği de işaret edilmektedir (Aksay vd., 2005). Sonuç olarak; hem bugün yaşanmakta olan hem de gelecekte yaşanacak olan iklim değişikliği etkileri, dünyanın ikliminin değişip bozulduğu ve bu bozulmanın meydana getireceği problemlerin, yaşamın her alanında giderek artan bir şekilde olumsuzluklara yol açacağı gerçeğini yadsınamaz biçimde gözler önüne sermektedir. Eğer bozulmanın temel kaynağı olan insan gerekli tedbirleri almadan, üretim ve tüketim alışkanlıkları gibi çeşitli faaliyetlerini değiştirmeden yaşamaya devam ederse, sorun artarak sürecek ve insan kendi yol açtığı bir felaketle baş başa kalacaktır (Demir, 2009).

Dünya hastayken insan sağlıklı olamaz. “Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Sözleşmesi”nin 2015’de Paris’te yapılan 21. konferansında; 195 ülke ve AB temsilcileri, “eğer küresel sıcaklık artışı 1.5 °C’de tutulmazsa, bu durumun feci sonuçlara yol açacağı” konusunda fikir birliğine vardılar. Ancak bu hiçbir şeyi değiştirmede. Aslında; Covid19, günbegün gelen uyarıların en anlamlısıydı. Bu salgından sonra; doğa üzerindeki bütün baskılara son verilmeli, bütünlüğü bozulan ekosistem parçaları onarılmalı, doğal kaynak rezervleri daha iyi korunmalı, yöresel ekonomilerin güçleri artırılmalı, gelişmiş ülkeler kirleten teknoloji ve endüstrilerini geliştirmekte olan fakir ülkelere aktarmaktan vazgeçmelidir. Ancak bu şekilde doğanın bozulan dengesinin eski haline gelmesi, yerkürenin kendini bulması, sürdürülebilir bir çevre ve gelecek söz konusu olabilecektir. Büyümenin doğal kaynakların gelecek kuşaklar tarafından da kullanılmasına imkân veren bir hızla sürdürülmesi ve Birleşmiş Milletler’in “2030 Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri”nin uygulanması için, insanoğlunun artık devamını getireceği bir sorumluluk alması ve büyük bir kararlılık örneği göstermesi şarttır. Aksi takdirde çok daha yıkıcı ve kötü günler maalesef bizleri beklemektedir (URL 9).

İnsanı öne çıkaran ve diğer tüm varlıklardan üstün gören “insan merkezli yaklaşım”, yerküre için oldukça önemli bir baskı teşkil etmektedir. Günümüz modern dünyasının yerküre kaynaklarını şuursuzca ve sorumsuzca tüketme alışkanlığının bedelini, hem dünya hem de içindekiler birlikte ödemektedir. Bu bedellerden birisi de son yıllarda yaşanan iklim krizidir. Bugün tüm dünyayı sarsan Covid 19 salgının sebebi de iklim değişikliğine yol açan doğa ile olan ilişkimizdir. Doğaya uyması gereken insan, onu kendisine uydurmaya çalışarak, doğanın var olan dengesini bozmuştur. (Lewis & Maslin, 2015). Küresel ısınma ile birlikte; buzullarda erime, ekstrem hava koşullarında artma, deniz

seviyelerinde yükselme, biyolojik çeşitlilikte azalma, toprak yapısında bozulma, ormanlarda azalma, kuraklaşma, çölleşme vb. birbirlerini destekleyen ve birbirleriyle ilişkili olan süreçler yaşanmaya başlanmış ve bu durumlar da dünyamızı geri dönüşü çok zor olan bir yola sokmuştur (URL 10).

Küresel ısıda 1.5 °C'lik bir artış halinde bile; böceklerin % 6'sının, bitkilerin % 8'inin ve omurgalı hayvanların da % 4'ünün yok olacağı öngörülmüştür. Isınmanın 2°C artması durumunda ise böceklerin % 18, bitkilerin % 16 ve omurgalı hayvanların da % 8 oranında biyolojik çeşitlilik kaybına uğrayacağı hesaplanmıştır (URL 11). Halbuki dünyanın biyoçeşitliliğinin korunması son derece elzemdir. İnsanların bilhassa besin olmak üzere temel ihtiyaçları biyolojik çeşitlilik ile sağlanmaktadır. Tarımsal faaliyetler için kültüre alınmış bitki ve hayvancılıkta yararlanılan hayvan türlerinin temeli, doğada bulunan yabani akrabalarına dayanmaktadır. Tıpta kullanılan ilaçların yarısının kökeni yabani canlılardır.

Madencilik, otel ve baraj inşaatları vb. doğaya yapılan kapsamlı etkiler neticesinde, dünyadaki sulak alanların bazı bölgelerde % 95'i yok olmuştur. Sulak alanların, işlev ve değerleri oldukça yüksektir. Sulak alanlar; gerek ekolojik dengenin oluşturulmasında, gerekse biyolojik çeşitliliğin muhafazasında büyük önem taşırlar, buldukları alanın su rejimini ve iklimini ayarlarlar. Yeryüzünün en fazla biyolojik üretim yapan ekosistemleri olan sulak alanların; biyolojik çeşitlilikleri de oldukça zengindir (Cansaran, 2020b).

Dünyadaki temiz su kaynaklarının 1/3'ünden fazlası tarım, endüstri ve ev işlerinde kullanılmaktadır ve durum ise suların kirlenmelerine yol açmaktadır. Dünya topraklarının %30'u endüstriyel hayvancılık tarafından harcanmaktadır. Bilhassa yem bitkileri için, orman alanları tamamen tarım alanlarına dönüştürülmekte ve ormanlar yok edilmektedir (URL 12; Lewis & Maslin, 2015). Türlerin bir kısmı ise yasadışı avlanma sonucunda yok edilmektedir. Önemli sayıda canlı türünün, gerek küresel ısınma gerekse de insan kaynaklı yok edilmesi dünyamızın sürdürülebilirliğine sekte vurmaktadır. Erozyon, çölleşme ve küresel ısınmanın en büyük düşmanı dolayısıyla insanoğlunun en büyük güvencesi ormanlardır. Orman yok olursa içinde yaşayanlarla birlikte; soluduğumuz havamız, su kaynaklarımız, topraklarımız, hastalıklarımızın çaresi, geçim kaynaklarımız, sağlıklı yaşam, turizm ve dinlenme alanlarımız da yok olur. Unutulmamalıdır ki ormanları öncelikle "sevgi ve bilinç" korur.

2019 Birleşmiş Milletler Raporu'na göre; dünyada yaşayan tüm insanların %26,4'ü, Afrika'dakilerin %52,5'i, Latin Amerika halkının %30,9'u, Asya'nın %22,8'i ve Kuzey Amerika ile Avrupa'nın ise

nüfuslarının sadece %8'i orta dereceli veya şiddetli gıda güvensizliği altında bulunmaktadır. Ülkeler arasında önemli eşitsizlikler görüldüğü ortadadır. Orta veya şiddetli gıda güvensizliği yaşayan ülkelerin ortak özelliği, tropikal kuşak ve çevresinde yer almalarıdır. Bu bölgeler; doğal kaynaklar, ormanlar ve yabani yaşam bakımından oldukça zengin alanlardır ancak aynı zamanda buraların biyolojik çeşitlilikleri tehdit altında bulunmaktadır. Bunda, zengin ülkelerin sömürülerinin büyük payı bulunmaktadır. Son 20 yıldır gıda güvensizliğinin yaşandığı bölgeler, aynı zamanda önemli küresel salgınların çıkış noktalarıdır (Holst, 2020).

Orta Afrika'da gerçekleştirilen vahşi hayvan ticaretleri ile hayvanların doğal yaşam alanlarına saldırı düzenlenmekte bu da Ebola salgını vb. hayvan kaynaklı (zoonotik) birtakım hastalıkların insanlar arasında yayılma sıklığını artırmaktadır. Yine Orta ve Batı Afrika ormanlarında goril ve şempanzelerin avlanmaları da Ebola riskini artırmıştır (URL 13). Doğu Asya'da ise; Çin, Endonezya ve Vietnam önemli vahşi hayvan ticaret merkezleri olarak dikkat çekmektedir (Wilkie et al., 2011).

İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ ve TÜRKİYE

İklim, geniş alanlarda çok uzun zaman içerisinde meydana gelen ortalama hava koşullarıdır. İklim, ekstrem hava olaylarını da kapsarken; bir alanın hava olayları açısından niteliğini ve bitki örtüsünü de belirler. Türkiye dünyanın ılıman ve subtropikal iklim kuşakları arasında bulunmaktadır. Ülkemizin üç tarafının denizlerle çevrili olması, dağların uzanışı ve yeryüzü şekillerinin çeşitlilik arz etmesi, ülkemizde değişik nitelikte iklim tiplerinin gelişmesine neden olmuştur. Denizlerin de etkisiyle, kıyı bölgelerimizde daha ılıman bir iklim hakimdir. Ülkemizde Kuzey Anadolu dağları ve Toros sıradağları, denizel etkilerin iç kesimlere girmesini önler. Bu nedenle iç kesimlerde karasal iklim görülmektedir. Dünya iklim sınıflandırmasına göre, ülkemizde “*Karasal iklim, Akdeniz iklimi, Marmara (geçiş) iklimi ve Karadeniz iklimi*” adı altında 4 iklim tipi yayılış göstermektedir (Atalay, 1997).

İklim değişikliği, “iklim ortalamalarında veya değişkenliğinde yıllarca devam eden istatistiki anlamlı değişimler” olarak ifade edilebilir (Türkeş, 2008a). İklim değişikliği, doğal olaylar veya antropojenik etmenler sebebiyle gelişebilir. Günümüzde çölleşmiş ya da çölleşmeye yatkın alanların yer aldığı araziler, dünyanın karasal ortamlarının yaklaşık %41.3'ünü oluşturmaktadır. Türkiye'de ise, çölleşmeye yatkın olan yarı kurak ve kuru yarı nemli araziler, ülkemiz topraklarının yaklaşık %35'ini oluşturmakta; yarı nemli iklim şartları ile beraber bu oran %60'a kadar ulaşmaktadır (Türkeş, 2012).

Çölleşme, bir bölgenin çöl haline gelmesi değil, geriye getirilemez bir varlık olan toprağın üretkenliğini kaybetmesi yani verimsizleşmesidir. Çölleşme, arazi bozulması, su ve rüzgar erozyonu nedeniyle toprakların kaybı ve tüm bunların neticesinde toprakların verimliliklerinin düşmesi ile meydana gelen ekonomik kayıpları ve uzun vadeli vejetasyon kaybını ifade etmektedir. Ormanların tahribi, meralarda aşırı otlatma, yanlış ve hedef dışı arazi kullanımları, aşırı zirai üretim yapılması, aşırı gübreleme/ilaçlama, anız yakılması, bilinçsiz sulama, endüstriyel atıklar vb. antropojenik etkiler; taşkınlar, heyelanlar, seller, kuraklıklar vb. doğal olaylar; toprakların yapısının bozulmasına, kirlenmelerine ve verimlerini kaybetmelerine sebep olmaktadır. Dünyada yaklaşık 2 milyar insan kurak bölgelerde hayatını sürdürmektedir. Bu insanlar; temiz içme suyundan mahrum olup yoksulluk sınırının altında yaşamlarını sürdürmeye çalışmaktadır (EMG, 2011). Kontrolü güç olan bu çölleşme problemi sebebiyle Avrupa Komisyonu; dünya kara alanının %75'inden çoğunun tarım yapılamayacak derecede bozulduğu ve bu oranın da 2050 yılına dek %90'ı aşabileceğini öngörmektedir. Yine farklı bir öngörüye göre, 2030 yılına dek çölleşmeden dolayı 50 milyon kadar insan yaşadıkları yerlerden göç etmek zorunda kalabilecektir (Nunez, 2019).

Çeşitli iklimsel modellemelere göre, 2030'lu yıllarda, Türkiye'nin, bilhassa küresel ısınmayla ilişkili olarak ortaya çıkacak bir iklim değişikliğinden, çok fazla etkileneceği öngörülmektedir. Türkiye'nin geniş bir kesiminin, kuru ve sıcak bir iklimle karşı karşıya kalacağı, su kaynaklarının olumsuz etkileneceği ve eksileceği, ekosistemlerin yapılarının bozulacağı, biyolojik çeşitliliğin önemli ölçüde azalacağı, tarımsal faaliyetlerin de sekteye uğrayacağı beklenmektedir. Türkiye genelinde 2-3 °C sıcaklık artışı tahmin edilmektedir (Türkeş&Erlat, 2008).

Bilindiği gibi Türkiye, kumullardan dağlara, ovalardan kayalık yamaçlara kadar değişen çok çeşitli habitatlara sahiptir. Türkiye; Avrupa-Sibirya, Akdeniz ve İran-Turan olarak isimlendirilen üç farklı bitki coğrafyası bölgesinin ve bunların geçiş sahalarının kesiştiği yerde bulunması, iki kıta arasındaki köprü konumunda olması, çok farklı iklimsel, coğrafik, topografik ve ekolojik özelliklere sahip olması vb. zenginlikleri sayesinde, biyolojik çeşitlilik açısından küçük bir kıta özelliği göstermektedir. Türkiye tropik ülkelere nazaran daha düşük tür çeşitliliğine ancak dünyanın çok az bölgesinde rastlanması mümkün olan bir ekosistem çeşitliliğine ve gıda ve tarım anlamında önemli bir genetik çeşitliliğe sahiptir. Ayrıca Türkiye; orman, dağ, step, sulak alan, kıyı ve deniz ekosistemleri ve bunların farklı alt gruplarını kapsamaktadır. Türkiye'deki bitki taksonu sayısı, yaklaşık olarak Avrupa kıtasının tamamında bulunan bitki taksonu sayısı kadardır. Ülkemizin; 1/3'i endemik (sadece Türkiye'de yaşayan, dar yayılışı) olan yaklaşık 12.000

bitki taksonuna ev sahipliği yaptığı bilinmektedir. Yurdumuz, zengin florası ile olduğu kadar bu floranın meydana getirdiği bitki formasyonları ve hayvan çeşitliliği (fauna) ile de büyük önem arz etmektedir (Cansaran, 2020b). Eğer böyle devam ederse ve ülkemizde sürdürülebilir bir yaşam tarzı benimsenemezse; küresel ısınmanın kuraklık ve çölleşmeyi giderek ortan oranlarda ülkemize yaşatacağı maalesef yadsınamaz ve beklenen bir gerçektir. Kuraklık ve akabinde gelişmekte olan çölleşme olayları; Türkiye'nin doğal ekolojik sistemlerinin dengesini olumsuz yönde etkileyecek, toprak yapısını bozacak, toprak verimini düşürecek, biyolojik çeşitliliğini azaltacak, birçok ekosisteminin coğrafi dağılışını değiştirecektir. Ancak, bu ekolojik etkilerin birden değil zamanla gelişmesi öngörülmektedir. İklim değişikliği, bilhassa endemik taksonlar için büyük tehlike oluşturacaktır (Türkeş, 2008b). Bölgesel özellik taşıyan, endemik (dar yayılışlı) türler, artan sıcaklık ve düşen yağış oranlarıyla ilişkili olarak, daha çok risk altına girecek hatta tamamen yok olabilecektir. Bilhassa dağlık ve yüksek rakımlı bitkilerin uygun göç alanı bulamaması durumunda, iklim değişikliğinin bu habitatlardaki taksonlar üzerindeki baskısı çok daha fazla artacaktır. Yaklaşık 12.000 bitki çeşidinin mevcut olduğu ülkemizde, 3000'den fazla endemik tür bulunmaktadır ve bu endemiklerin bir kısmı oldukça dar yayılışlıdır. Türkiye'de de dünyanın diğer ülkelerindeki gibi, iklim değişimi etkisini sucül ekosistemlerde karasal ekosistemlere göre daha hızlı gösterecektir. Bu nedenle, bilhassa sulak alanlar, tatlı ve tuzlu su ekosistemleri büyük tehdit altındadır (Öztürk, 2002).

Büyük bir kesimi yarı-kurak iklim kuşağı etkisi altında bulunan Türkiye, küresel ısınma ve iklim değişikliğinden en çok etkilenen ülkeler arasındadır. Güneyimizde bir çöl kuşağının bulunması ve küresel ısınmayla birlikte bu kuşağın kuzeye doğru gelecek olması, bu durumun en mühim sebebidir. Pek çok tür yeni gelişen ekolojik koşullara hızlı bir şekilde uyum gösteremeyip ortadan kalkacak ve ülkemiz çölleşme olayı ile yüz yüze kalacaktır. 1960'lı yıllarda Konya-Karapınar'da gelişen çölleşme olayı, ülkemizin ekolojik açıdan ne kadar hassas olduğunun önemli bir örneğidir. Nüfus artışı ve küresel iklim değişikliği sonucunda, Türkiye 2050 yılına ulaştığında, kişi başına düşen yıllık su miktarı 700-1910 m³ arasında olacak ve maalesef ülkemiz su fakiri bir ülke konumuna gelecektir. (Aksay vd., 2005).

IPCC (Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli) 2013 yılı raporunda, küresel ısınmanın etkileri bağlamında "Akdeniz", dünyadaki en savunmasız bölgelerden biri olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, bölgedeki yağış miktarının da %4-%27 oranları arasında azalacağı tahmin edilmektedir (Türkeş, 2007). Türkiye için yapılan iklim değişikliği çalışmaları değerlendirildiğinde, Türkiye'de yıllık ortalama sıcaklık

artışının; 2016-2040 yılları arasında 1.0-2.0 °C; 2041–2070 yılları arasında 1.5-4.0 °C ve 2071-2099 yılları arasında da 1.5-5 °C olması beklenmektedir. Yağışlarda ise büyük bir düzensizlik ve dengesizlik görülecektir. Ayrıca, iklim değişikliği ile birlikte, Türkiye nehir havzalarını da büyük riskler beklemektedir. Başta Fırat-Dicle havzası olmak üzere, Anadolu'nun iç kesimleri ve güneyindeki nehir havzalarında yağış miktarları belirgin şekilde azalacaktır. Artan sıcaklıklar yağış tiplerini de değişikliğe uğratacak ve kış mevsimlerinde kar yerine yağmur yağışı söz konusu olacaktır. Aşırı yağışlar son dönemlerde görüldüğü üzere, sellere neden olabilecek ve sıcaklık artışları; fırtına, dolu, hortum gibi ekstrem hava olaylarının sayısı ve şiddetinde çoğalmaya sebebiyet verebilecektir (Demircan vd. 2017). Türkiye, küresel ısınmanın potansiyel etkileri açısından risk grubu ülkeler arasındadır. Üç taraftan denizlerle çevrili olması yanında, topoğrafik ve orografik özellikleri sebebiyle, Türkiye'nin farklı bölgeleri iklim değişikliğinden farklı şekil ve boyutlarda etkilenecektir. İklim değişikliği, Türkiye'nin içme suyu ve kullanılabilir su ihtiyacını daha da artıracak, ülkemizdeki erozyon, toprak tuzlanması ve çölleşme olaylarını hızlandıracaktır (Türkeş, 2002).

Eğer sera gazı salınımları kontrol altına alınamazsa; 2080'lerde Türkiye'deki tarımsal üretim %0-0.5 civarında azalacaktır. Küresel ısınma ülkemizde tarım üzerine etkisini; kurak alanlarda verim düşüklüğü, sulu tarım yapılan sahalarda ise bitkileri sıcaklık stresine sokma ve yeterli su olsa bile verimi düşürme şeklinde gösterecektir. Aşırı sıcaklıklar sebebiyle, sulu tarımda sulama sayısı artacak bu da yeraltı/yerüstü su kaynaklarının gereğinden fazla tüketilmesine neden olmaktadır yol açacaktır (Türkeş, 2008a). Değişen iklimsel şartlar ve dünyanın su rezervlerindeki yüksek dereceli azalmalar, nüfusun hızlı bir şekilde artışıyla birlikte; ilerleyen süreçte yerkürenin su ihtiyacını oldukça fazla artırabilecektir. Talep artışı yaşanan su, gün geçtikçe daha çok kıymete binecek ve dünyanın su kıtlığı önemli boyutlara ulaşacaktır. Bu bakımdan ülkeler su yönetimi eylem planlarını hazırlayarak; yağmur suyu/kar hasadının yapılması, yoğun su kullanılan tarımsal üretimlerin engellenmesi, yoğun su kullanımı enerji üretimi tesislerine dur denilmesi, kaçak içme suyu kaybının düşürülmesi, atık suların geriye dönüşümlerinin yapılması vb. önlemleri alma yolunda çalışmalıdır.

Türkiye'nin fiziki, coğrafik ve klimatolojik özellikleri dikkate alınarak, iklim değişikliği ve iklim değişikliğine uyum bağlamında Türkiye ile ilgili olarak aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir (Altan vd., 2011, Türkeş vd., 2011):

* Türkiye, su zengini bir ülke değildir. Bu nedenle, gelecekte su fakiri olmamak için, kanunlarla desteklenen sürdürülebilir su politikalarının acilen uygulamaya konulması gerekmektedir.

* Tarımda geleneksel sulama yerine; su kaybının en az olduğu yağmurlama ve damla sulama tekniklerinin kullanılması için üreticiler yönlendirilerek desteklenmelidirler.

* Antropojenik iklim değişiminin en önemli neticelerinden birisi de, ülkemizdeki orman yangınlarının her anlamda artışıdır.

* Türkiye'deki su kaynakları, kuraklık ve çölleşme üzerine küresel iklim değişikliğinin muhtemel etkileri daima izlenerek gerekli değerlendirmeler yapılmalı ve “kuraklık öngörü sistemleri” oluşturulmalıdır.

* “Yeraltı su kaynaklarının yönetimi” hususunda da gerekli uygulamalar, denetimler ve yasalar yapılarak çözüm yollarına gidilmelidir.

* Küresel iklim değişikliğinin gelecekte yol açacağı muhtemel sıcak ve kurak şartlar dikkate alınarak, daha kurakçıl ve yüksek sıcaklıkta yaşamaya uyum sağlamış kültür ve yabani bitki formları ile ilgili araştırmalar yapılmalıdır.

* Sürdürülebilir tarım ve ormancılık ilkeleri uygulanmalı; ormanlarımızın karasal ekosistemler içerisindeki oranlarını mümkün olduğunca artırmak, erozyon denetimi yapmak, çayır ve meraları iyileştirmek vb. için gerekli finansmanlar sağlanmalıdır.

* Türkiye’de, küresel iklim değişikliğinin yol açtığı ve açmaya da devam edeceği susuzluk, kıtlık, kuraklık, çölleşme ve bunlara bağlı olayların iyi yönetilebilmesi için, en kısa sürede “Kuraklık Yönetim Planı” (KYP) ile birlikte “Ulusal Eylem Programı” uygulamaya geçirilmelidir.

SONUÇ

İklim değişikliği ile birlikte, dünyanın birçok ülkesinde tür kompozisyonları değişmekte ve türlerin nesli, normalden 100-1000 kez daha büyük bir hızla tükenmektedir (Bakkenes et al., 2002). Biyoçeşitliliğin azalması her ne kadar yanlış arazi kullanımı ve habitat tahribatı gibi nedenlere dayansa da asıl küresel iklim değişikliği bu durumun en büyük sorumlusudur. İklim değişikliği sonucu; 2050 yılına dek dünya ormanlarının 1/3’ünün floristik yapısının değişeceğini tahmin edilmektedir. Halihazırda tropikal yağmur ormanlarının %8’i ortadan kalkmış, burada yaşayan binlerce türün ise ya nesil tükenmiş ya da türler göç etmek zorunda kalmıştır (Green et al., 2003). İklim değişiminden etkilenecek bir diğer canlı gurubu ise kuşlardır. Kış sıcaklıklarında görülmesi beklenen yükselişler ile birçok kuş türünün hayatta kalma şansının artacağı düşünülmektedir. (Pimm, 2007). İklim değişikliğine bağlı olarak toprak yapısı da değişecek ve bu durum toprağın mikroorganizma çeşitliliğini etkileyecektir. Buna bağlı olarak gelişecek olan besin zinciri değişimleri, hastalık etkeni (toksik) maddelerin artmasına sebep

olabilecektir. Aşırı kuraklığın arkasından gelecek olan aşırı yağışlar ve böcek yumurtalarının ölmesini sağlayan gece ve kış soğuklarının hafiflemesi, virüs mutasyonlarını hızlandırabilir. Bu da az rastlanan ya da yok olmuş pek çok hastalığın yeniden görülmesi veya yeni hastalıkların ortaya çıkması sonuçlarını doğurabilecektir (Aksay vd., 2005).

Doğanın, dengesi bozulduğunda her şeyi tekrar kendi kanunlarına göre eski haline getirmek için, kendi yöntemleri vardır. İnsan doğaya muhtaçtır, borçludur ancak doğa kendi kendine yetebilir, bize ihtiyacı yoktur. Doğa bize uymak zorunda değildir fakat insanoğlu doğaya uyum sağlamakla yükümlüdür. Covid 19 salgını ve karantina süreçleri; insanların hızla harap ettiği doğanın bu zaman süreci içerisinde nasıl normale döndüğünü görmemizi sağlamıştır. Ekosistemdeki dengenin korunması, bozulan besin zincirinin düzelmesi, atmosferin normale dönmesi, küresel iklimi krizinin son bulabilmesi ve doğanın iyileşmesi için biyolojik çeşitliliğin sürdürülebilir olması gerektiği bir kez daha anlaşılmıştır. Küresel bir sorun olan Covid-19 ile mücadelede tüm devletler, ekolojik bilinç ve duyarlılık içerisinde yeni ortak politikalar belirlemek zorundadır. Çünkü birbiriyle ilişkili ve küresel olan çevresel sorunların çözümleri de küresel olmak durumundadır. WWF-Türkiye (Doğal Hayatı Koruma Vakfı), Covid-19 vb. çevresel tehditlerden korunabilmek amacıyla acilen alınması gereken önlemleri aşağıdaki gibi sıralamaktadır:

- * Ulusal ve uluslararası yabani hayvan ticaretinin yasaklanması
- * Yabani hayvan pazarlarının kapatılması
- * İnsanların yaban hayvanlarıyla kontrolsüz etkileşimlerine son verilmesi
- * Canlıların doğal yaşam alanlarının muhafazası ve popülasyonlarının korunması
- * Kaçak avcılık işlemlerine son verilmesi
- * Dengesi bozulan ekosistemlerin restore edilerek tekrar kazanılması
- * Yabani hayatı koruyan klasik tarımsal uygulamaların teşviki
- * Covid 19 sonrasında sadece “sürdürülebilir yatırımların” desteklenmesi, yenilenebilir enerji desteklerinin artırılması.
- * Covid 19 mücadelesi sırasındaki ortak gayretin, sürdürülebilir bir gelecek için; kişiler, yerel yönetimler ve hükümetler bazında devam ettirilmesi (URL 14).

Çevre kirliliği ve iklim değişikliği ile mücadele için sera gazı emisyonlarının azaltılması; planlı, kalıcı, global ve mümkün olduğunca yavaş olmak zorundadır (URL 15). İklim değişikliği; çözümü zor olan

ve gerekli önlemler alındığında dahi etkisi yıllarca devam edebilecek, günümüzün en önemli çevresel problemlerinden biridir. Bundan dolayı, küresel iklim değişimi çalışmaları genellikle üç farklı şekilde devam ettirilmektedir: İklim değişikliğinin belirlenmesi ve tanınması için yapılan bilimsel çalışmalar, iklim değişikliğini durdurmak veya azaltmak için gerçekleştirilen çalışmalar ve meydana gelecek olan yeni iklimsel şartlara uyum süreci için yapılan çalışmalar... (URL 16).

Covid 19, dünyanın doğal yaşam dengesini bozduğumuz zaman ancak elektron mikroskopuyla görülebilecek bir virüsün dahi insan yaşamı için nasıl bir tehdit oluşturabileceğini maalesef milyonlarca kayıpla bizlere gösterdi. SARS-CoV-2 yalnızca ölümlere sebebiyet vermekle kalmadı, ekonomik, siyasi ve sosyolojik etkileriyle küresel olarak pek çok taşı da yerinden oynattı. Geldiğimiz noktada anlaşıldı ki; daha çok enerji, daha çok maden, daha çok yol, daha çok araç vb. nedenlerle tükettiğimiz fosil yakıtlar, hızla insanlığın sonunu getiriyorlar. Halbuki, gelecek nesillere bırakacağımız en değerli mirasımız, yaşanılabilir bir dünya olacak. Doğaya bakış açılarımızı, değerlerimizi, zihniyetlerimizi vb. yeniden ele almak ve değişmek zorundayız. Doğanın tahribi, toplumsal eşitsizlikler ve aşırı tüketimde kalıcı bir değişimi gerçekleştiremezsek, sürdürülebilir bir geleceğe de sahip olamayacağız (Türk Toraks Derneği, 2020).

Küresel ısınmayla birlikte gelişmekte olan; yağış eksikliğine bağlı yaygın ve şiddetli kuraklıklar, çölleşme, daha sık ve şiddetli fırtına, kasırga, heyelan ve seller, ekstrem sıcaklıklar ve yangınlar, biyoçeşitliliğin kaybolması, deniz suyu seviyelerinin artması ve buna bağlı olarak ortaya çıkacak olan açlık ve susuzluk sorunları, ekosistemlerin değişmesi, böcek istilaları, daha fazla yoksulluk, daha fazla salgın hastalık vb. problemler küresel iklim değişiminin beklenen ve yaşanmakta olan sonuçlarıdır. İsrarla fosil yakıt tüketimlerine devam edilmesi, tropikal ormanların harap edilmesi vb. etkilerle ortaya çıkan sera etkisi, küresel ısınma ve iklim değişikliği; kontrolsüz şehirleşme, nüfus artışı ve endüstrileşmenin oluşturduğu hava, toprak ve su kirlilikleri; ozon tabakasının incelmeye, asit yağmurlarına ve inversiyon olaylarına yol açan antropojenik etkiler; atık sorunları vb. tüm çevresel problemler yaşamın doğal dengesinin bozulmasına ve yerkürede büyük bir ekolojik yıkıma neden olmuştur. Aslında her şey sanayi devrimiyle birlikte, insanlar tarafından başlatılmış ve devam ettirilmiştir. Bugün dünyanın yaşadığı tüm sorunlar, insanlığın dünyanın doğal dengesini yok etmesinin sonuçlarıdır. Dünyamızın dengesi bozulmuştur ve yaşayabileceğimiz başka bir gezegen de yoktur. Bu durumu çözecek ve düzelterek olan da, yine tüm bu sıkıntılardan ders alarak çıkabilecek insanoğludur. Peki, içine düşülen bu krizden çıkabilmek için neler yapılabilir? Antropojenik kökenli sera gazı emisyonlarını azaltmak; önemli bir CO₂ yutağı ve O₂ kaynağı olan

ormanları yaşatarak çoğaltmak; fosil yakıt tüketimeini sınırlandırmak; yenilenebilir/temiz enerjilere yoğunlaşarak enerji tasarrufları sağlamak ve çevreyi korumak; çarpık şehirleşmeye dur demek; daha az enerji gerektiren teknolojileri (A sınıfı) kullanmak; bina ve araçlarda yüksek yakıt ekonomisi sağlayan standartlara yer vermek, su kaynaklarını iyi yönetmek, kişisel ve ulusal ekolojik ayak izlerini küçültmek vb. önlemler alınabilecek tedbirlerin başında sayılabilirler. Ayrıca; gelecekte ekonominin sürdürülebilir olabilmesi için de, küresel ısınmaya yol açan doğadan tüketim hızının, doğanın kendini yenileme hızını geçmemesi gerekmektedir. “Sürdürülebilir kalkınma” yaklaşımı yaşamımıza girmiş, lakin temelde kalkınmayı hedef aldığından, yaşamın sürdürülmesi ihmal edilmiştir. Hatırlanması gereken ise “yaşamın sürdürülmesi”dir. Bilindiği üzere; dünya bize atalarımızın mirası değil, torunlarımızın emanetidir. Bu nedenle, sürdürülebilir bir gelecek için sürdürülebilir bir hayat tarzı sürmek gerekmektedir. Ancak, davranış değişiklikleri de yaratabilecek çevre eğitimleri ile yaşamın sürdürülebilirliği bilincine ulaşılabilecektir.

KAYNAKÇA

- Aksay, C.S., Ketenoglu, O. & Kurt, L. (2005). Küresel ısınma ve iklim değişikliği. *S.Ü. Fen Edb. Fak Fen Dergisi*, 25, 29-41.
- Altan, G., Türkeş, M. & Tath, H. (2011). Çanakkale ve Muğla 2009 yılı orman yangınlarının Keetch-Byram kuraklık indisi ile klimatolojik ve meteorolojik analizi. *In: 5th Atmospheric Science Symposium Proceedings Book*: 263-274. İstanbul Technical University, 27-29 April: İstanbul.
- Atalay, İ. (1997). *Türkiye Coğrafyası*, İzmir: Ege Üniversitesi Yayınları.
- Bakkenes, M., Alkemade, J.R.M, Ihle, F., Leemans, R. & Latour, J.B. (2002). Assessing effects of forecasted climate change on the diversity and distribution of european higher plants for 2050. *Global Change Biology*, 8, 390-407.
- Cansaran, A., (2020a). Ekolojik Olayların İnsan Yaşamına Etkisi. *Çevre ve İnsan* (1. Baskı) içinde (s.49-75). Ankara: Eğiten Kitap.
- Cansaran, A., (2020b). Çevre Kavramları Üzerine Kuramsal Bir Analiz. *Çevre ve İnsan* (1. Baskı) içinde (s.1-45). Ankara: Eğiten Kitap.
- Cui, J., Li, F., Shi, Z.L. (2019). Origin and evolution of pathogenic coronaviruses. *Nature Reviews Microbiology*, 17(3), 181-192.
- Davis, C., “Deforestation ‘May Have Started West Africa’s Ebola Outbreak’”, *The Guardian*, 29.10.2015.
- Demir, A. (2009). Küresel iklim değişikliğinin biyolojik çeşitlilik ve ekosistem kaynakları üzerine etkisi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 1, 2, 37-54.
- Demircan, M., Türkoğlu, N. & Çiçek, İ. (2017). İklim değişikliği: modelden sektörel uygulamalara (climate change: from model to sectoral applications), *Türk Coğrafya Kurumu 75. Yıl Uluslararası Kongresi*, 8-10 Kasım 2017, Ankara.
- Doğan, S. (2005). Türkiye’nin küresel iklim değişikliğinde rolü ve önleyici küresel çabaya katılım girişimleri. *C.Ü. İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 6, 2, 57-73.
- Doğan, S. & Tüzer, M. (2011), Küresel iklim değişikliği ve potansiyel etkileri, *C.Ü. İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 12(1), 21-34.
- Dökmeci, H. (2018). *Toksikolojik Çevresel ve Endüstriyel Afetler*. İstanbul: Nobel Tıp Kitabevleri.
- EMG. 2011. Global Drylands: A UN System-wide Response. The Environment Management Group (EMG), United Nations.
- Erbaş, M. & Arslan, S. (2012). Açlığın önlenmesi ve gıda güvencesinin sağlanması. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 36, 50-59.

- Green, R.E., Harley, M., Miles, L., Scharlemann, J., Watkinson, A. & Watts, O. (2003). *Global Climate Change and Biodiversity*, Norwich: University of East Anglia.
- Hertsgaard, M. (2001). *Yeryüzü Gezgini, Çevresel Geleceğimizin Peşinde Dünya Turu*. İstanbul: TEMA Yayınları (No. 34).
- Holst, J. (2020). Global Health - emergence, hegemonic trends and biomedical reductionism. *Globalization and Health*, 16, 42.
- Hurrell, J.W. & Deser, C. (2010). North Atlantic climate variability: the role of the North Atlantic oscillation. *Journal of Marine Systems*, 79, 231-244.
- IPCC 2013, Climate change 2013, the physical science basis, *Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press.
- Jennings, S. & Brander, K. (2010). Predicting the effects of climate change on marine communities and the consequences for fisheries. *Journal of Marine Systems*, 79, 418-426.
- Kılıç, D. (2020). Afetlerde halk sağlığına giriş. *Afetlerde halk sağlığı hizmetleri içinde* (s. 4-26). Erzurum: Atatürk Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayını.
- Koundouri, Phoebe; “Never Waste a Crisis: For a Sustainable Recovery from Covid-19”, Sustainable Development Solutions Network, 01.04.2020.
- Lespinas, F., Ludwig, W. & Heussner, S. (2014). Hydrological and climatic uncertainties associated with modeling the impact of climate change on water resources of small Mediterranean coastal rivers. *Journal of Hydrology*, 511, 403-422.
- Lewis, S. & Maslin, M. Defining the Anthropocene. *Nature*, 519, 171–180.
- Lorentzen, H.F., Benfield, T., Stisen, S. & Rahbek, C. (2020). COVID-19 is possibly a consequence of the anthropogenic biodiversity crisis and climate changes. *Dan Med J.*, 67(5).
- Mol, S. & Doğruyol, H. (2012). İklim değişikliğinin su ürünlerine ve tüketimine etkisi. *Journal of Fisheries Sciences*, 6 (4), 341-356.
- Munir, A., Hanjra, M.A. & Qureshi, M.E. (2010). Global water crisis and future food security in an era of climate change. *Food Policy*, 35, 365-377.
- Nah, S.L. & Chau, C.F. (2010). Issues and challenges in defeating world hunger. *Trends in Food Science and Technology*, 21, 544-557.
- Narayanan, N., Lacy, C.R., Cruz, J.E., Nahass, M., Karp, J., Barone, J.A. & Hermes-DeSantis, E.R. (2018). Disaster preparedness: biological threats and treatment options. *Pharmacotherapy: The journal of human pharmacology and drug therapy*, 38(2), 217-234.

- Nunez, C. (2019). Desertification facts and information. National Geographic, 23 Haziran 2020. <https://www.nationalgeographic.com/environment/habitats/desertification>.
- Öztürk, K. (2002). Küresel iklim değişikliği ve Türkiye'ye olası etkileri. *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 22, 1, 47-65.
- Pimm, L.S., 2007. Biodiversity: climate change or habitat loss - which will kill more species? *Current Biology*, 18, 3, 117-119.
- Sharma, V.K., Jinadatha, C. & Lichtfouse, E. (2020). Environmental chemistry is most relevant to study coronavirus pandemics. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 993–996.
- South J, Jones R, Stansfield J, Bagnall A-M. (2018). What quantitative and qualitative methods have been developed to measure health-related community resilience at a national and local level? Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, (Health Evidence Network (HEN) synthesis report 60).
- Türk Toraks Derneği (2020). COVID-19 E-Kitapları Serisi, Her Yönüyle COVID-19. Ankara: Türk Toraks Derneği E-Kitapları.
- Türkeş, M., Sümer, U.M. & Çetiner, G. (2000). 'Küresel iklim değişikliği ve olası etkileri', Çevre Bakanlığı, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi Seminer Notları (13 Nisan 2000, İstanbul Sanayi Odası), 7-24, ÇKÖK Gn. Md., Ankara.
- Türkeş M., 2002. İklim Değişikliği: Türkiye-İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi İlişkileri ve İklim Değişikliği Politikaları Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara Vizyon 2023: Bilim ve Teknoloji Stratejileri Teknoloji Öngörü Projesi, Çevre ve Sürdürülebilir Kalkınma Paneli Vizyon ve Öngörü Raporu.
- Türkeş, M. 2007. Küresel İklim Değişikliği Nedir? Temel Kavramlar, Nedenleri, Gözlenen ve Öngörülen Değişiklikler. 1. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi – TİKDEK 2007, 11 – 13 Nisan 2007, İTÜ, İstanbul
- Türkeş, M. (2008a). Küresel iklim değişikliği nedir? Temel kavramlar, nedenleri, gözlenen ve öngörülen değişiklikler. *İklim Değişikliği ve Çevre*, 1, 45-64.
- Türkeş, M. (2008b). İklim Değişikliği ve Küresel Isınma Olgusu: Bilimsel Değerlendirme. *Küresel Isınma ve Kyoto Protokolü: İklim Değişikliğinin Bilimsel, Ekonomik ve Politik Analizi* içinde (s.21-57). İstanbul: Bağlam Yayınları.
- Türkeş, M. & Erlat, E. (2008). Influence of the arctic oscillation on variability of winter mean temperatures in Turkey. *Theoretical and Applied Climatology*, 92, 1-2, 75-85.
- Türkeş, M., Kurnaz, M.L., Öztürk, T. & Altınsoy, H. (2011). Climate changes versus 'security and peace' in the Mediterranean macroclimate region: are they correlated? In: Proceedings of International Human Security

Conference on Human Security: New Challenges, New Perspectives: 625-639. CPRS Turkey, İstanbul: 27-28 October.

- Türkeş, M. (2012). Türkiye’de gözlenen ve öngörülen iklim değişikliği, kuraklık ve çölleşme. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 4(2), 1-32.
- Wilkie, D.S., Bennett, E.L., Peres C.A. & Cunningham, A.A. (2011). The empty forest revisited. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1223 (1), 120-128.
- Wrona, F.J., Prowse, T.D., Reist, J.D., Hobbie, J.E., Levesque, L.M.J. & F.V., Warwick. (2006). Climate Impacts on Arctic Freshwater Ecosystems and Fisheries: Background, Rationale and Approach of the Arctic Climate Impact Assessment (Acia). *Ambio*, 35, 7, 326-329.
- Zhang, H., Tang, W., Chen, Y. & Yin, W. (2020). Disinfection threatens aquatic ecosystems. *Science*, 368, 6487, 146-147.
- Zhu, N., Zhang, D., Wang, W., Li, X., Yang, B., Song, J. & Niu, P. (2020). A novel coronavirus from patients with pneumonia in China, 2019. *New England Journal of Medicine*, 727-33.

İnternet Kaynakları

- URL1.** Weekly epidemiological record 79, 2004, 86-88 <https://www.who.int/publications-detail/web-wer7909> (erişim tarihi: 7.Mayıs.2020)
- URL2.** <https://www.iklimhaber.org/salgin-hastaliklar-ekosistem-tahribatlari-ve-iklim-degisikligi-ile-iliskili-mi/> (Erişim Tarihi: 04.06.2020)
- URL3.** <https://www.iklimhaber.org/yeni-rapor-viruslerin-yayilmasinda-doganin-somurulmesinin-etkisibuyuk/> (Erişim Tarihi: 04.06.2020).
- URL4.** <https://www.aa.com.tr/tr/turkiye/evde-kalmak-ekosisteme-verilen-zararigozler-onune-serdi/1840414> (Erişim Tarihi: 04.06.2020)
- URL5.** <https://www.aa.com.tr/tr/bilim-teknoloji/uzmanlardan-kovid-19-salginininekosisteme-olumlu-etkisinin-kalici-olmadigi-uyarisi/1837667> (Erişim Tarihi: 04.06.2020)
- URL6.** <https://tr.euronews.com/amp/2020/05/26/koronavirus-ve-karantinandunyaya-ogretti-10-sey> (Erişim Tarihi: 04.06.2020)
- URL7.** Weekly epidemiological record 79, 2004, 86-88 <https://www.who.int/publications-detail/web-wer7909> (erişim tarihi: 7.Mayıs.2020)
- URL8.** WHO; “Climate Change and Human Health”, Who.int, 06.05.2020.
- URL9.** facebook.com/photo?fbid=3164560140233990&set=a.1296832420340114
- URL10.** An official website of the European Union. Causes of climate change. https://ec.europa.eu/clima/change/causes_en (Erişim Tarihi: 4.Mayıs.2020)

- URL11.** IPCC, 2018: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global green house gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and effort to eradicate poverty <https://www.ipcc.ch/sr15/>(Erişim Tarihi: 4.Mayıs.2020)
- URL12.** Connecting Global Priorities: Biodiversity and Human Health A State of Knowledge Review. <https://www.cbd.int/health/SOK-biodiversity-en.pdf> (Erişim Tarihi: 5.Mayıs.2020)
- URL13.** IPCC, 2019: Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and green house gas fluxes in terrestrial ecosystems <https://www.ipcc.ch/srccl/cite-report/> (Erişim Tarihi: 9.Mayıs.2020)
- URL14.** https://www.academia.edu/43324480/Covid_19_Pandemisi_ve_D%C3%BCnya_Ekosisteminde_Etkisi
- URL15.** <https://ipc.sabanciuniv.edu/Content/Images/CKeditorImages/20201220-23123921.pdf>
- URL16.** <https://www.oxfamamerica.org/explore/research-publications/annual-report-2013/>(Erişim Tarihi:16.Mayıs.2020)

Bölüm 8

İLAC ÖNCÜ BİLEŞİKLERİN SENTEZİNDE TRANSFERAZLARIN KULLANIMLARINA YÖNELİK GÜNCEL ÇALIŞMALAR

Emre KARAOĞLAN¹
Özlem ALPTEKİN²

¹ Emre KARAOĞLAN

² Dr. Öğr. Üyesi Özlem ALPTEKİN (ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0458-7609>),
Çukurova Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Biyokimya
Anabilim Dalı

Enzimlerin Genel Özellikleri

Canlı organizmalarda kimyasal reaksiyonları hızlandıran biyokatalizörler olarak görev yapan ve çoğu protein yapılı olan maddelere enzim denir (Luo, 2018). Enzimler ile reaksiyona giren ve bu reaksiyon sonucu ürünlere dönüşen maddelere substrat denir. Enzimler substratları için oldukça seçicidirler. Genellikle her enzim bir biyolojik reaksiyonu katalizler. Enzimlerin, sahip oldukları bu seçiciliğinin nedeni aktif bölgelerinin farklı şekilde olmasıdır. Bu aktif bölge, bağlanacak olan substrata özgü bir şekildedir. Dolayısıyla aktif bölge, yalnızca substratıyla tam olarak eşleşir. Ayrıca enzimler birçok reaksiyonu hızlandırabilme olasılıklarına rağmen hızlandıracakları reaksiyonlar konusunda da seçicidirler. Bu da ait oldukları bölgede gerçekleşen metabolik yollar hakkında bilgi verir (Jaeger ve Eggert, 2004). Enzimlerin etki gösterebilmesi için substratlarının, enzim üzerinde bulunan aktif bölge ile etkileşmesi gerekir. Aktif bölgeler, enzim üzerinde bulunur ve substratın tanınmasını sağlar. Substrat aktif bölgeye bağlandıktan sonra reaksiyon başlar ve enzim, substratını ürünlere dönüştürür. Reaksiyon bitiminde ürünler aktif bölgeden ayrılır ancak enzim bu reaksiyondan değişmeden çıkar ve tekrar kullanılabilir. Enzimler, diğer katalizörler gibi aktivasyon enerjisini düşürerek kimyasal reaksiyonu hızlandırır. Enzimlerin katalizlediği bu reaksiyonlar, katalizlenmemiş reaksiyonlara oranla birkaç milyon kat daha hızlı olabilirler.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği sistemine göre enzimler 6 gruba ayrılır. Bunlar oksidoredüktazlar, transferazlar, hidrolazlar, liyazlar, izomerazlar ve ligazlardır (Tablo 1). Enzimleri katalizledikleri kimyasal reaksiyonlarına bağlı olarak Enzim Komisyonu numarası (EC numarası) diye adlandırılan bir numaralandırma sistemine göre adlandırılır. Enzim adlandırma sistemi sonucunda her EC numarası ona karşılık gelen enzim için bir isimle eşleştirilmiştir. Her enzim kodu “EC” harflerini izleyen, noktalarla ayrılmış dört sayıdan oluşur.

Tablo 1. IUPAC sistemine göre enzimlerin sınıflandırılması ve katalizledikleri reaksiyonlar (Soy, Prabha ve Nigam, 2019)

Enzim Grubu	Katalizlediği Reaksiyonlar	Başlıca Altsınıflar
Oksidoredüktazlar (EC1)	o Redoks reaksiyonları	o Dehidrojenazlar o Oksijenazlar o Redüktazlar o Peroksidazlar o Oksidazlar
Transferazlar (EC2)	o Fonksiyonel grup aktarımı o C-C, C-N ve C-C bağlarının oluşumu veya yıkımı	o Aminotransferazlar o Fosfotransferazlar o Glikoziltransferazlar

Hidrolazlar (EC3)	o Hidroliz reaksiyonları	o Lipazlar o Proteazlar o Peptidazlar o Esterazlar o Amidazlar o Glikozidazlar
Liyazlar (EC4)	o Eliminasyon reaksiyonları	o Aldolazlar o Dehidratazlar o Dekarboksilazlar
İzomerazlar (EC5)	o Moleküler izomerizasyonları	o Rasemerazlar o Epimerazlar o İntramoleküler transferazlar
Ligazlar (EC6)	o İki molekül arasında kovalent bağ oluşumu	o C-C, C-N, C-O, C-S Ligazlar

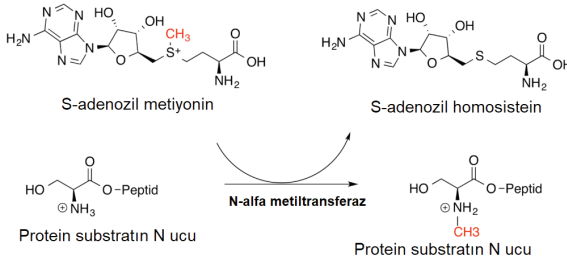
Transferazlar

Transferazlar; asetil, amino, metil, fosforil gibi fonksiyonel grupların bir donör molekülden başka bir moleküle aktarıldığı tepkimeleri katalizleyen enzimlerdir (Transferases, t.y.).

Transferazlar birçok hayati yolda rol oynarlar. Bu yollarda görev alan bazı transferaz enzimlerine şunlar örnek olarak verilebilir; tiyol esterleri aktaran Koenzim A transferaz, triptofan metabolizma yolağında görev alan N-asetiltransferaz gibi (Transferase, t.y.).

1. Bir Karbon Grubu Transfer Edenler (EC 2.1.)

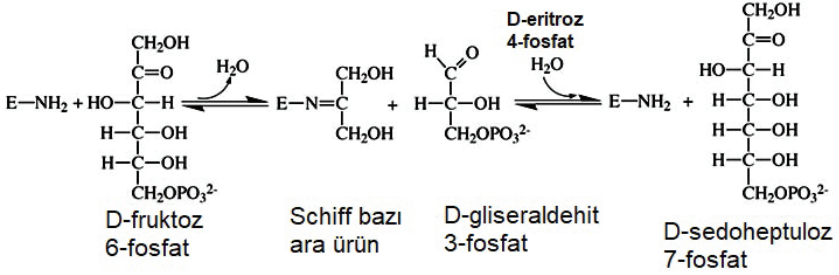
Metiltransferazlar (EC 2.1.1) ve amidinotransferazlar (EC 2.1.4) gibi önemli alt sınıflara sahip olan transferaz grubudur. (Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology [NC-IUBMB], 2019). Metiltransferazlar, yapısal farklılıklarından dolayı birçok gruba ayrılabilen ve bütün substratlarını metilleyen transferaz enzimleridir. Bu grupta DNA ve RNA'yı metilleyen enzimler de bulunur. Metiltransferazlar da en sık rastlanan metil donörü S-Adenozil metiyonin (SAM)'dir (Methyltransferase, t.y.).



Şekil 1. N-alfa metiltransferaz tarafından katalizlenen bir metilasyon tepkimesi (Methyltransferase, t.y.)

2. Aldehit veya Keton Grubu Transfer Edenler (EC 2.2.)

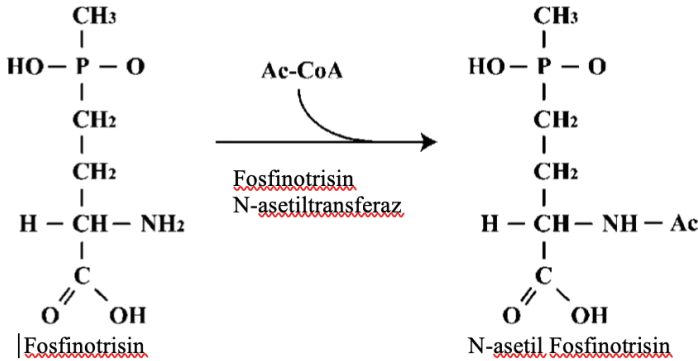
Sadece transketolaz ve transaldolazları içeren, aldehit ve keton gruplarının aktarımından sorumlu olan transferaz enzimleridir (NC-IUBMB, 2019). Transaldolaz (EC 2.2.1.2), pentoz fosfat yolağının nonoksidatif fazında dihidroksiaseton grubunun aktarımını katalizleyen bir enzimdir. Substrat molekülü ile katalitik lizin kalıntısı arasında Schiff bazı oluşturur (“Pentose Phosphate Pathway Mechanism of Transaldolase”, t.y.).



Şekil 2. Transaldolazın görev aldığı ve ara ürün olarak Schiff bazının oluştuğu reaksiyon (Jia ve diğerleri, 1996: 716)

3. Açıltransferazlar (EC 2.3.)

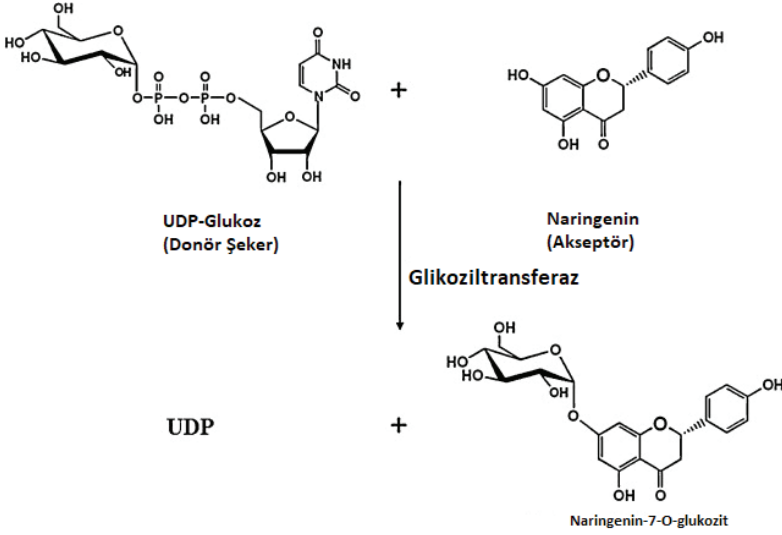
Bu grupta açıl gruplarını aktarırken esterler ya da amitler oluşturan transferaz enzimleri bulunur. Çoğu durumda donör açıl-CoA türevidir. Alt grupları ise aktarılan açıl grubuna göre farklılık gösterir; aminoaçıldan farklı açıl grubu transfer edenler (EC 2.3.1), aminoaçıltransferazlar (EC 2.3.2) ve alkil gruplarına dönüşen açıl gruplarını transfer edenler (EC 2.3.3) (NC-IUBMB, 2019).



Şekil 3. Fosfinitrisin asetiltransferaz (EC 2.3.1.183) enziminin katalizlediği ve fosfinitrisine Asetil-CoA’dan asetil grubunun aktarıldığı tepkime (Yun, Hasegawa, Nanamiya, Terakawa ve Tozawa, 2009: 1001)

4. Glikoziltransferazlar (EC 2.4.)

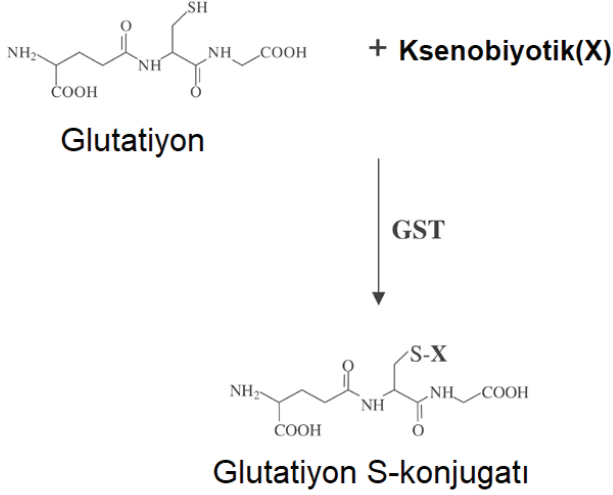
Glikoziltransferazlar, bir glikozit oluşturmak için glikozidik bağların oluşumunu katalizleyen enzimlerdir. Bu enzimler aktif hale gelmiş şeker fosfatları glikozil donörü olarak kullanır. Genellikle bir alkol olan nükleofilik gruba glikozil grubunun aktarılmasının katalizlendiği bu tepkimeler sonucunda oluşan ürün bir monosakkarit, oligosakkarit ya da polisakkaridin parçası olabilen O-, N-, S-, ya da C-glikozit olabilir (Williams, t.y.).



Şekil 4. Glikoziltransferazın katalizlediği bir tepkime örneği (Choi, Kim, Yoon, Kim ve Lee, 2012)

5. Metil Grubu Dışında Alkil ya da Aril Grubu Transfer Edenler (EC 2.5.)

Bu grupta alkil gruplarının ya da alkil gruplarıyla ilişkili olup substitüe veya substitüe olmayan grupları transfer eden enzimler bulunur (NC-IUBMB, 2019).



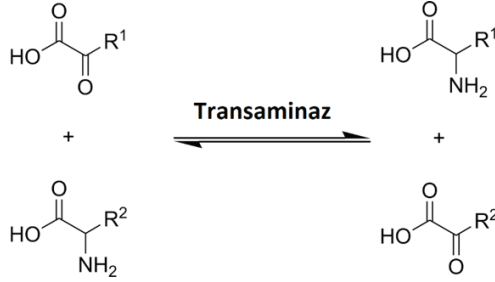
Şekil 5. *Ksenobiyotiğin glutatyon S-konjugatına dönüşümünü katalizleyen Glutatyon-S-transferazın (EC 2.5.1.18) tepkimesi (Townsend ve Tew, 2003: 7370)*

6. Azotlu Grupları Transfer Edenler (EC 2.6.)

Bu gruptaki enzimler, bir donörden akseptöre azotlu grupların aktarımını katalizlerler. Bu gruptaki enzimlerin çoğu amino gruplarını genellikle bir aminoasit olan donörden genellikle bir 2-okso asit olan akseptöre aktaran Transaminazlar (EC 2.6.1) alt grubuna dahildir (NC-IUBMB, 2019).

Transaminazlar geri dönüşümlü olarak bir aminoasitin amino grubu ile alfa-keto asidin keto grubunun değişimini katalizleyen enzimlerdir. Kofaktör olarak pridoksal fosfatı (PLP) kullanırlar (Aminotransferase, t.y.).

Transaminazların gerçekleştirdiği reaksiyonlar oksidoredüksiyon içerir. Donör, ketona okside olurken akseptör ise indirgenir. Diğer alt gruplar ise şunlardır; Oksiminotransferazlar (EC 2.6.3) ve diğer azotlu grupları aktaranlar (EC 2.6.99).

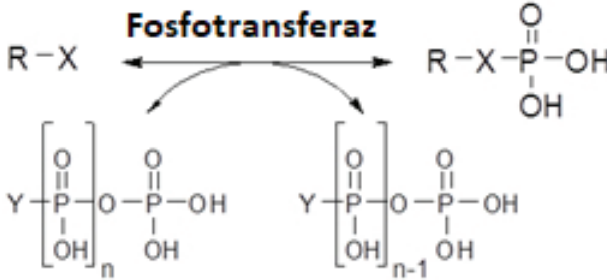


Şekil 6. Transaminazların katalizlediği bir tepkime örneği (Transaminase, t.y.)

7. Fosforlu Grupları Transfer Edenler (EC 2.7.)

Bu grup, fosfatların yanı sıra difosfat ve nükleotidil kalıntıları gibi grupları da transfer eden enzimleri içeren geniş bir gruptur (NC-IUBMB, 2019).

Fosfotransferazlar, fosforilasyon tepkimelerini katalizleyen enzimlerdir. Bu tepkimelerde fosfor grubu donör ve akseptör moleküller arasında aktarılır. Akseptör grubunun ne olduğuna bağlı olarak farklı alt sınıflara da sahiptir. Buna göre akseptör gruplar alkol, karboksil, azot, fosfat grubu olabileceği gibi bir molekül çiftinden oluşabilir. Bu tür tepkimelerde tek bir trifosfat nükleotit, iki fosforu iki farklı akseptör moleküle aktarır. Tepkime sonucunda bir monofosfat nükleotit ve iki fosforillenmiş ürün oluşur (Phosphotransferase, t.y.).

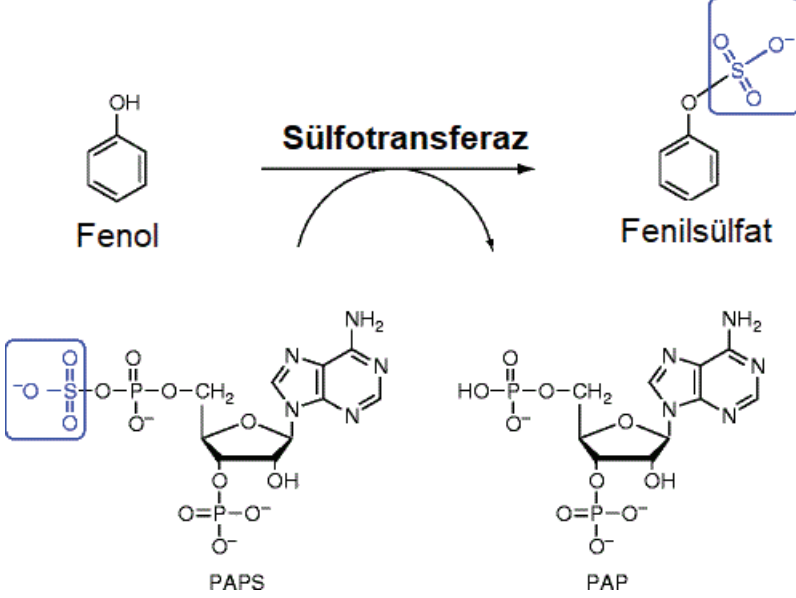


Şekil 7. Fosfotransferazların katalizlediği bir tepkime örneği (“Phosphotransferases”, t.y.)

8. Kükürt İçeren Grupları Transfer Edenler (EC 2.8.)

Bu grup kükürt içeren grupların bir donörden akseptöre aktarıldığı tepkimeleri katalizleyen enzimleri içerir. Alt gruplar ise transfer edilen

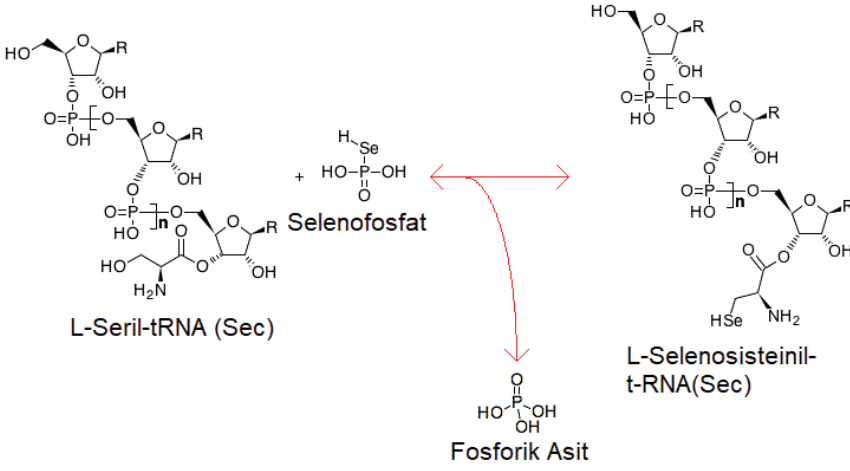
sülfür grubuna göre isimlendirilir; Sülfürtransferazlar (EC 2.8.1), Sülfotransferazlar (EC 2.8.2) ve Alkiltiyo gruplarını transfer edenler (EC 2.8.4) Sülfürtransferazlar kükürt atomlarını transfer ederken Sülfotransferazlar sülfat gruplarını transfer ederler (NC-IUBMB, 2019).



Şekil 8. Bir sülfotransferazın katalizlediği ve donör olarak 3'-fosfoadenozin-5'-fosfosülfatın (PAPS) kullanılarak fenole sülfat grubunun aktarıldığı bir reaksiyon (Glatt, 2011)

9. Selenyum İçeren Grupları Transfer Edenler (EC 2.9.)

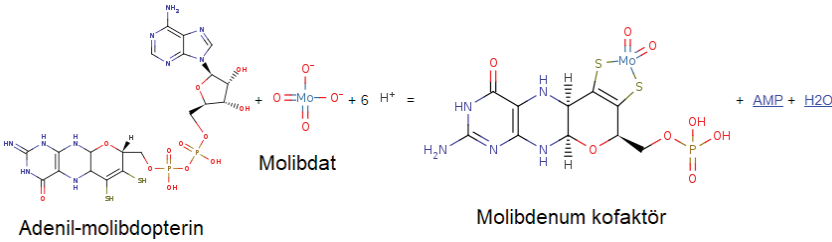
Bu grup, alt grup olarak sadece selenotransferazları (EC 2.9.1) içerir (NC-IUBMB, 2019). Selenyum içeren grupların donörlerinden akseptörlerine aktarıldıkları reaksiyonlar katalizlerler.



Şekil 9. *L-seril-tRNA^{Sec} selenyum transferazın (EC 2.9.1.1) katalizlediği bir tepkime (“Orthology: K01042”, t.y.)*

10. Molibden veya Tungsten İçeren Grupları Transfer Edenler (EC 2.10.)

Bu grupun tek alt grubu Sülfid gruplarını akseptör olarak kabul eden Molibdenumtransferazlar veya Tungstenttransferazlardır (EC 2.10.1) (NC-IUBMB, 2019).



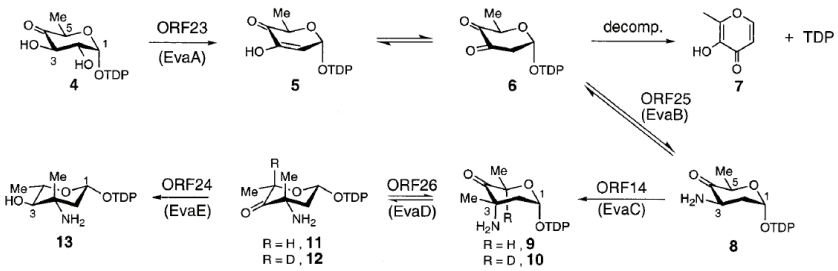
Şekil 10. *Molibdopterin molibdotransferaz (EC 2.10.1.1) tarafından katalizlenen bir tepkime (“Information on EC 2.10.1.1 - molybdopterin molybdotransferase”, t.y.)*

İlaç ÖncüBileşiklerin Sentezinde Kullanılan Transferaz Enzimleri

A. Glikoziltransferazlar (EC 2.4)

Antibiyotik İlaçlar

Vankomisin, hayatı tehdit eden metisiline dirençli gram pozitif bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların ve daha da önemlisi klinik olarak dirençli *Staphylococcus aureus*'un sebep olduğu enfeksiyonların tedavisinde etkili olan glikopeptit sınıfı bir antibiyotiktir (Bruniera ve diğerleri, 2015). Vankomisinin desvankomisin türevidir olan psödo-vankomisin 2-4 kez daha az aktiftir (Oh, Kim, Kang, Yamaguchi ve Sohng, 2011). Daha önce yapılan çalışmalarda enzimatik ve kemoenzimatik değişiklikler ile vankomisin ve vankomisin benzeri antibiyotiklere farklı şeker gruplarının eklenmesinin yeni biyoaktif bileşiklerin eldesi için kullanılabilecek bir yöntem olabileceği belirtilmiştir (Chen, Thomas, Hubbard, Losey, Walsh ve Burkart, 2000). Chen vd. yaptıkları çalışmada vankomisin ve vankomisin türevi antibiyotiklere bağlı bir yapı olan vankozaminin biyosentezini *E.coli*'de eksprese ettikleri 5 protein ile (ORF14, 23, 24, 25, 26) gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Bu çalışmalarının sonucunda şeker grubu taşıyan antibiyotiklerde glikoziltransferazların kullanımıyla yeni antibiyotiklerin keşfedilebileceğini öne sürmüşlerdir.

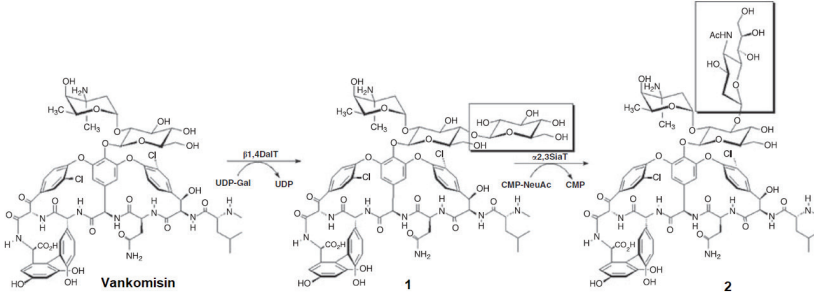


Şekil 11. Chen vd. (2000) yaptıkları çalışmada proteinler aracılığıyla TDP-4-deoksi-4-keto-D-glukozdan (4) TDP-L-epivankozamin (13) sentezleyerek bu alanda öncü bir çalışmaya imza atmıştır.

Kemoenzimatik sentez söz konusu olduğunda glikoziltransferazların oligosakkarit biyosentezinde büyük bir öneme sahip olduğunu gösteren çalışmalar literatürde mevcuttur (Lu, Oberthür, Leimkuhler, Tao, Kahne ve Walsh, 2004; Oberthür, Leimkuhler, Kruger, Lu, Walsh ve Kahne, 2005). Oh vd. (2011) yaptıkları çalışmada *Helicobacter pylori* kaynaklı β 1,4-galaktoziltransferaz enzimi (β 1,4-GalT) trisakkarit sentezinde aktif rol aldığını, bir başka glikoziltransferaz olan ve *Pasteurella multocida* kaynaklı α 2,3-sialil transferaz enziminin (α 2,3-SiaT) de geniş bir pH aralığında (pH 7,5- 9) çalışılabilen ve sialik asit kalıntılarına etki eden önemli bir enzim olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu iki enzimin vankomisinin yapısal olarak düzenlenmiş glikon türevlerinin sentezi için enzimatik yaklaşımlarda kullanılabilir olduğu gösterilmiştir. Oh vd.

glikozilasyon tepkimesini 30 °C'de ve pH 7,6'ya tamponlanmış tepkime ortamında gerçekleştirdiklerini ve sialil türevlerini de 30 °C'de ve pH 8,5'e tamponlanmış tepkime ortamında elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bu tepkimelerde tampon miktarları 20 mL ve enzim miktarları da 100 µm olarak belirtilmiştir. Galaktoz türevinin eldesinde verimin %61, sialil türevinin eldesinde ise verimin %50 olduğu bildirilmiştir.

Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir;



şekil 12. Vankomisinin β 1,4GalT enzimiyle elde edilen türevi (1) ve α 2,3-SiaT enzimiyle elde edilen türevi (2)

İki enzimin kullanıldığı bu çalışmada elde edilen türevlerin antibiyotik aktiviteleri MIC (Minimum İnhibisyon Konsantrasyon) Testi ile değerlendirilmiştir. Vankomisinin galaktoz içeren türevinin MIC değerinin metisiline dirençli ve duyarlı çeşitli *Staphylococcus aureus* türleri için 0,5 – 2 µg/mL arasında değiştiği belirtilirken sialil içeren türevleri için bu değerin 16 – 64 µg/mL arasında değiştiği belirtilmiştir. Bu sonuçlar ışığında galaktoz içeren türevlerin etkili olduğu ancak sialil içeren türevlerin zayıf aktivite gösterdiği bildirilmiştir.

B. Azotlu Grupları Transfer Edenler (EC 2.6)

Alzheimer İlaçları

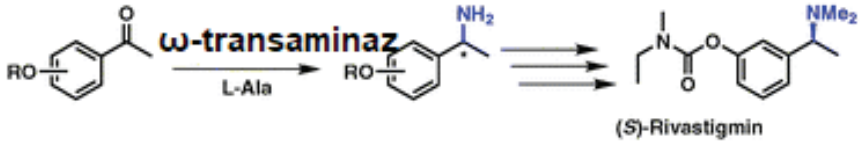
(S)-rivastigmin, kolinesteraz inhibitörü olarak etki gösterir ve Alzheimer ile Parkinson hastalığının erken safhalarının tedavisi için etkili ilaçlardan biridir (Fuchs ve diğerleri, 2012). Ancak yalnızca (S)-enantiyomeri istenen biyolojik aktiviteyi gösterir ki bu durum ilacın saf enantiyomerinin eldesini gerektirmiştir. Bu amaçla literatürde (S)-rivastigminin kemoenzimatik sentezi için farklı lipazların, alkol dehidrojenazların ve transaminazların kullanıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur (Han, Kim, Park ve Kim, 2010; Hua, Han, Yang, Wang, Zhang ve Liu, 2018; Sethi, Bhandya, Kumar, Maddur, Shukla ve Mittapalli,

2013; Mangas-Sanchez, Rodriguez-Mata, Busto, Gotor-Fernandez ve Gotor, 2009).

Fuchs vd. 2010'da yaptıkları çalışmada (S)-rivastigminin yüksek oranda stereoselektif ve kısa olan kemoenzimatik sentezi için bir yol geliştirdiklerini bildirmişlerdir. Bu kemoenzimatik sentezde *Vibrio fluvalis* kaynaklı ω -transaminaz enzimini kullanmışlardır (Fuchs, Koszelewski, Tauber, Kroutil ve Faber, 2010).

Fuchs vd. reaksiyon ortamında 50 mM substrata karşılık 1 mM piridoksal 5-fosfat, 250 mM L-alanin ve 10 mg ω -transaminaz enzimi bulundurmışlardır. Reaksiyon sonunda %5 DMSO (dimetil sülfoksit) varlığında %91 dönüşüm oranı ve %95 enantiyomerik aşırılık ile; %15 DMSO varlığında %73 dönüşüm oranı ve %97 enantiyomerik aşırılık ile ürünü elde ettiklerini bildirmişlerdir.

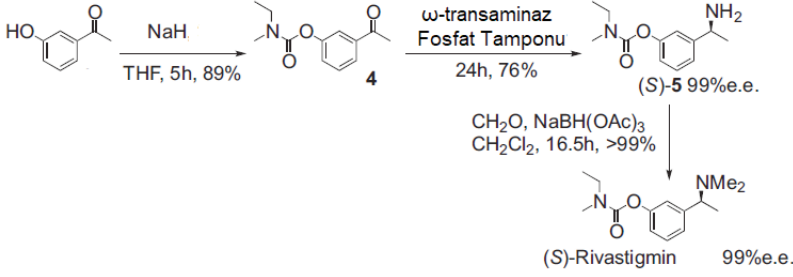
Reaksiyon şeması ise aşağıdaki gibidir;



Şekil 13. ω -transaminaz ile katalizlenen bir tepkime ile (S)-rivastigmin eldesi (Fuchs ve diğerleri, 2010)

Fuchs vd. 2012'de yılında yeni bir transaminaz enzimiyle (S)-rivastigminin kemoenzimatik sentezini gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Bu çalışmalarında substrat olarak (S)-rivastigminin kemoenzimatik sentezinde anahtar öncü madde olan 3-asetilfenil etil(metil)karbamatı ve enzim olarak da *Paracoccus denitrificans* kaynaklı ω -transaminaz enzimini kullandıklarını belirtmişlerdir. Tepkime ortamında 50 mM substrat, ortam pH'sını 7'ye tamponlamak için fosfat tamponu, 0,1 mM pridoksal 5'-fosfat, 250 mM L-alanin ve 30 mg/mL LDH karışımı (LDH, GDH, glukoz ve NAD⁺) bulunduğunu ve tepkimenin 30 °C'de yürütüldüğünü aktarmışlardır. Tepkime sonucunda kullandıkları yeni ω -transaminaz ile 24 saat sonunda %74 verim ve %99 enantiyomerik aşırılık elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir;



Şekil 14. *Paracoccus denitrificans* kaynaklı transaminaz enzimi ile (S)-rivastigmin sentezinin basamakları (Fuchs ve diğeri, 2012: 7692)

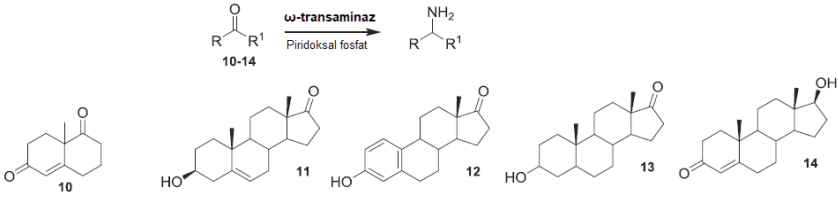
Steroid ve Steroid Türevi İlaçlar

Steroid ve steroid türevleri metabolizmadaki anahtar rollerinden ve biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük potansiyeller barındıran farmasötiklerdir (Shackleton, 2012). Bu yüzden 2010'da en çok satılan 200 ilacın %13'ünü steroid ve steroid türevi ilaçlar oluşturmaktaydı (Mack, Weinrich, Vitaku ve Njardarson, 2010). 17-amino steroidler ise biyolojik olarak aktif olan steroid türevlerinin sentezi için önemli bir öncü maddedir (Sun, Zhang, Ang ve Zhao, 2018). 17-amino steroidlerden hareketle meme kanseri tedavisinde kullanılan 17 β -arilsülfonamid türevleri ile farelerde antikoagulan etkinliği gösterilmiş olan 17 β -aminoöstrojen türevleri sentezlenebilmektedir. Literatürde β -epimerler hakkında yapılmış çalışmalar mevcuttur ancak α -epimerler üzerine yapılmış fazla çalışma yoktur (Mostafa ve Taylor, 2012; Taylor ve Harris, 2011).

Richter vd. yaptıkları çalışmada 17- α -amino steroidlerin sentezi için etkili ve dayanıklı bir biyokatalitik yöntem geliştirdiklerini belirtmişlerdir. Bu çalışmalarında *Arthrobacter sp.* kaynaklı ω -transaminaz enzimini kullandıklarını ve gerekli optimizasyon koşulları sağlandığında yüksek verim elde ettiklerini açıklamışlardır (Richter, Simon, Kroutil, Ward ve Hailes, 2014).

Richter vd. optimal tepkime ortamında %35 DMF (dimetilformamid), amin donörü olarak 2-propilamin ve enzimin kofaktörü olarak pridoksal 5'-fosfat bulunduğunu belirtmişlerdir. 50 mg substratla başlattıkları tepkimelerde çeşitli 17- α -amino steroid türevlerini tek adımda %88 – 96 dönüştürme oranı, %83 – 89 verim ve %99 enantiyomerik aşırılıkla elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Bu çalışma o tarihe kadar yayınlanmış bütün çalışmalarda belirtilen yöntemler arasında 17- α -amino steroid türevlerinin eldesi için sunulmuş en kısa yöntemdir.

Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir;



Şekil 15. ω -transaminazın reaksiyon mekanizması ve etki gösterdiği substratları (10-14) (Sun ve diğerleri, 2018)

Antikonvülsan İlaçlar

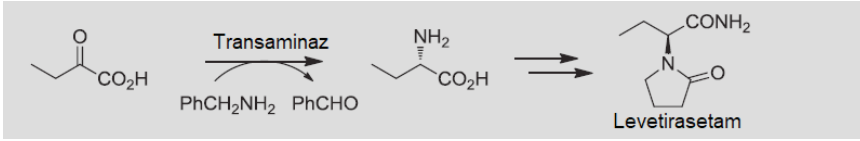
Levetirasetam [(S)- α -etil-2-okso-1-pirolidinasetamid], epilepsi tedavisinde kullanılan bir antikonvülsan ilaçtır ve 2008 yılında 1,5 milyar doların üstünde satışa ulaşmıştır (Tao, Liu ve Chen, 2010). Ancak Levetirasetam için daha önce belirtilen sentez yöntemlerinin çoğunda pirolidinon halkasının eldesi için zararlı haloalkanlara ihtiyaç duyulmaktaydı. (Gade ve diğerleri, 2007; Dolitzky, Finogeev ve Hildesheim, 2004) Bu nedenle ekonomik, etkili ve daha güvenli sentez yöntemlerinin bulunmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Levetirasetamın kemoenzimatik sentezi için literatürde *Candida antarctica* kaynaklı lipazın ve *Bradyrhizobium japonicum* kaynaklı nitril hidratazın kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Ji ve Chen, 2018; Tucker, Xu, Yu, Scott, Zhao ve Ran, 2008). Ji vd. çalışmalarında (S)-2-aminobütanamidi pH 6,5 ve 20-25°C'de %90,6 verimle elde etmeyi, ardından da %70,5 verime levetirasetam sentezlemeyi başarmışlardır. Tucker vd. yaptıkları çalışmada düşük E değeri ($E < 5$), %20 dönüşüm oranı ve %60 enantiyomerik aşırılığa ulaştıklarını bildirmiştir. Ancak bu enzim üzerinde daha sonrasında yapılan gen mühendisliği çalışmalarıyla %43 oranında ürün elde edildiği ve >%99 enantiyomerik aşırılığa ulaşıldığı bildirilmiştir (Tao, Liu ve Chen, 2010).

Shin vd. yaptıkları çalışmada levetirasetam sentezinde kullanılabilecek öncü maddelerden olan L-2-aminobütirik asit sentezini *Vibrio fluvialis* kaynaklı transaminaz enzimini kullanılarak gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir (Shin ve Kim, 2009). Bu çalışmada substrat olarak 2-oksobütirik asit kullanıldığı belirtilmiştir. Tepkime ortamında 50 mM 2-oksobütirik asit, 70 mM benzilamin ve 2,64 U/mL transaminaz enzimi bulunduğu, tepkimenin 37°C'de ve pH 7'de gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Tepkime sonucunda 5 saatin ardından %96'lık dönüşüm oranı

ve > %99 enantiyomerik aşırılık ile L-2-aminobütirik asit elde edildiği bildirilmiştir.

Bu uygulamada benzilamin, amin donörü olarak kullanılmış ancak benzilaminin amin donörlüğü sırasında benzaldehit oluşumu gözleendiği rapor edilmiştir. Benzaldehit, enzimin potansiyel inhibitörlerinden olduğunda reaksiyon sırasında hekzan içerisine ekstre edildiği eklenmiştir. Sonuç olarak *Vibrio fluvialis*'ten elde edilen transaminaz enzimiyle başarılı bir şekilde reaksiyon gerçekleştirilmiş olup süreç boyunca enzimin yüksek kararlılık (5 mM pirüvatta $t_{1/2} > 200$ saat) gösterdiği bildirilmiştir.

Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir;



Şekil 16. *Vibrio fluvialis*'ten elde edilen transaminaz enzimiyle 2-oksobütirik asitten L-2-aminobütirik asit eldesi. L-2-aminobütirik asitten de kimyasal basamaklarla Levamisole sentezi gerçekleştirilir. (Huisman ve Collier, 2013)

Antidiyabetik İlaçlar

Sitagliptin, diyabet tedavisinde kullanılan ve gliptin ailesinden piyasaya sürülen ilk oral antihyperglisemik olan ilaçtır (Aroda ve diğerleri, 2012). Diyabetin tedavisinde sitagliptin tek başına kullanılabilceği gibi metformin veya tiyazolidindionlarla beraber de kullanılabilir. 2014 verilerine göre Sitagliptin ABD'de en çok satılan dipeptidil peptidaz-4 (DPP-4) inhibitörüdür ve piyasadaki satış miktarı 6,358 milyar Amerikan dolarına ulaşmıştır. Bu sayının 2020'ye kadar 7,525 milyar Amerikan doları olması beklenmektedir (Cahn, Cernea ve Raz, 2016). Ayrıca Sitagliptin, 2014 yılında insülin glarjinden sonra en çok satılan ikinci antidiyabetik ilaçtı ancak 2020'ye kadar insülin glarjini de geçerek en çok satılan antidiyabetik ilaç olması beklenmektedir.

Sitagliptin'in literatürde yer alan ilk kimyasal sentezinde Hansen vd. yüksek basınç altında rodyum bazlı bir katalizör kullandıklarını ve temel olarak hidrojenizasyona dayanan bir yöntem ile sentezi gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir (Hansen ve diğerleri, 2009). Ancak bu yöntemle elde edilen ürünün hem yeterince stereoselektif olmadığı (%97 enantiyomerik aşırılık) hem de son üründe rodyumla kontaminasyonu görüldüğü ve bu yüzden de ek saflaştırma basamaklarına ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Ayrıca literatürde β -amino asit prekürsörleri, allilik aminasyon gibi farklı yöntem ve kimyasalların kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Davies, Fletcher ve Thomson, 2015).

Savile vd. yaptıkları çalışmada enzimatik sentez yoluyla geniş çaplı üretime uygun bir şekilde sitagliptin sentezlemeyi başardıklarını bildirmişlerdir (Savile ve diğerleri, 2010). Bu çalışmalarında üzerinde gen mühendisliği ile bazı değişiklikler yapılmış bir transaminaz olan ATA-117'yi (*Arthrobacter sp.* kaynaklı bir enzim homoloğu) kullandıklarını belirtmişlerdir. Enzim üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda çeşitli mutasyonlar içeren çok sayıda varyant ortaya çıkmış olup yapılan deneyler sonucu en başarılı varyantın alınarak sitagliptin sentezi için kullanıldığı ortaya konmuştur.

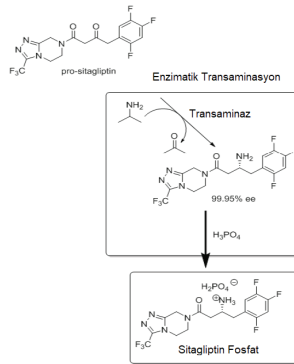
Savile vd. tepkime için substrat olarak 100 g/L prositagliptin keton, 1 M izopropilamin ve %50 DMSO (dimetilsülfoksit) içerisinde 6 g/L enzim kullandıklarını, tepkimeyi 45 °C ve pH 8,5'ta gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Tepkime sonunda en başarılı varyantın prositagliptini %92 verim ve %99'dan fazla enantiyomerik aşırılıkla sitagliptine çevirmeyi başardığı gösterilmiştir.

Bu sentez yöntemi ile kimyasal yöntemle göre;

- Verimde %10-13 artma,
- Üretkenlikte %53 artma (gün başına kg/L olarak),
- Toplam atıkta %19 azalma,
- Maliyette azalma,
- Tüm ağır metallere kurtulma sağlandı.

Ayrıca bu çalışma 2010 yılında Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından Green Chemistry Challenge ödülüne layık görüldü (Alcantara, 2017).

Reaksiyon şeması ise aşağıdaki gibidir;



Şekil 17. Transaminaz enzimi kullanılarak pro-sitagliptinden Sitagliptin sentezi (Alcantara, 2017)

SMO İnhibitörleri (Smoothened Reseptör İnhibitörleri)

Hedgehog sinyal yolu, onkoloji alanı için büyük önem taşımaktadır (Heretsch, Tzagkaroulaki ve Giannis, 2010). Kanser tedavisinde de SMO inhibitörleri ile bu yol inhibe edilebilmektedir. Munchhof vd. yaptıkları çalışmalar sonucunda akut miyeloid lösemi dahil olmak üzere kan ile ilgili kanserlerde etkili olabileceği düşünölen 1-((2R,4R)-2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)-1-metilpiperidin-4-il)-3-(4-siyanifenil)üre bileşimini keşfederek PF-04449913 adıyla raporlamışlardır (Munchhof ve diğerleri, 2012). Bu bileşik 21 Kasım 2018 tarihinde glasdegib adıyla FDA onayı alarak akut miyeloid lösemi tedavisinde özellikle 75 yaş ve üstü hastalar ile birden fazla hastalığı bulunan hastalarda kullanılmaya başlanmıştır (“FDA approves glasdegib for AML in adults age 75 or older or who have comorbidities”, 2018).

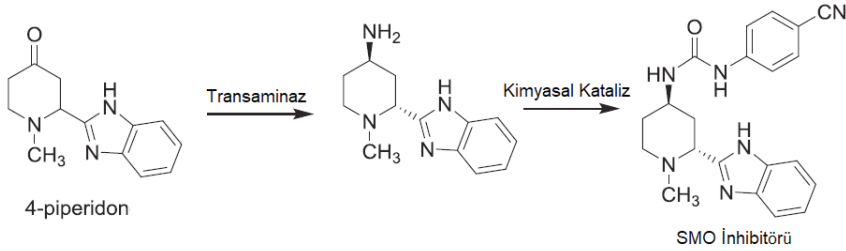
Glasdegib, hedgehog sinyal yolağını etkileyerek lösemi kök hücrelerini azaltmaktadır ve oral kullanıma uygundur (Lösemi Lenfoma Miyelom Derneği, 2019). Kansızlık, halsizlik, kas ağrısı, bulantı gibi yan etkileri olsa da 111 erişkin akut miyeloid lösemi hastası ile yapılan bir çalışmada sağkalımı iki kata kadar uzattığı gösterilmiştir (Cortes ve diğerleri, 2019). Bu tür yeni ilaçlar ileri yaştaki hastalar ve yoğun kemoterapi alan hastalar için umut olmaktadır.

Literatürde enzimatik transaminasyonun geleneksel yöntemlere göre çeşitli avantajlar sunduğunu ve kiral amin sentezinde tercih edilen bir yol olduğunu belirten çalışmalar mevcuttur (Koszelewski, Tauber, Faber ve Kroutil, 2010; Savile ve diğerleri, 2010).

Peng vd. yaptıkları çalışmada glasdegib için transaminazlarla enzimatik sentez yolu geliştirdiklerini açıklamışlardır. Bu çalışma sonucunda keşfettikleri sentez yolunun *Arthrobacter sp.* kaynaklı transaminaz enzimi ile 4-piperidinon molekülü üzerinden yürüdüğünü belirtmişlerdir (Peng, Wong, Hansen, Puchlopek-Demirci ve Clarke, 2014). Tepkime ortamında 0,05 M 45 mL sodyum borat tamponu, 20 mL DMSO, 4 M izopropilamin, 0,430 mmol pridoksal 5'-fosfat ve 0,6 g transaminaz enzimi bulunduğu bildirilmiştir. Tepkimenin 50°C'de ve pH 10'da yaklaşık 60 saat sürdüğu rapor edilmiştir.

Peng vd. tepkime sonucunda hedef kiral aminin %85 verim ve %99 enantiyomerik aşırılıkla elde ettiklerini göstermişlerdir. Kiral amin eldesinden sonra ise kimyasal katalizle SMO İnhibitörü sentezinin gerçekleştirildiği belirtilmiştir.

Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir;



Şekil 18. *Transaminaz enzimi yardımıyla 4-piperidon'dan hareketle SMO inhibitörü sentezi.*

İlaç sentezinde son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu enzimatik sentezi yöntemleri geliştirmeye veya var olan sentezi yöntemlerini geliştirmeye yöneliktir. Bu amaçla transferazlar da çalışılan enzim gruplarından olmuştur. Chen vd. (2000), çalışmalarında *E.coli*'de eksprese ettikleri genleri kullanarak vankomisin türevi antibiyotiklere bağlı vankozaminin biyosentezini gerçekleştirmiştir. Yaptıkları bu çalışmanın sonucunda özellikle şeker grubu taşıyan antibiyotiklerde glikoziltransferazların kullanımıyla yeni antibiyotiklerin keşfedilebileceğini belirtmişlerdir. Lu vd. (2004) ile Oberthur vd. (2005) ise çalışmalarında glikoziltransferazların oligosakkaritlerin biyosentezinde kullanımını göstermişlerdir. 2000'li yılları başında yapılan bu çalışmalardan sonra Oh vd. (2011), *Helicobacter pylori* kaynaklı β 1,4-galaktoziltransferaz enzimini (β 1,4-GalT) ve *Pasteurella multocida* kaynaklı α 2,3-sialil transferaz enzimini (α 2,3-SiaT) kullanarak vankomisin galaktoz ve sialil türevlerini elde ettiklerini bildirmişlerdir. 30 °C ve pH 7,6'da gerçekleşen tepkimede bu türevler sırasıyla %61 ve %50 verimle elde edilmiştir. Oh vd. elde ettikleri bu türevlerin aktivitelerini MIC (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu) Testi ile ölçmüşlerdir. Galaktoz içeren türevin MIC değerinin metisiline dirençli ve duyarlı çeşitli *Staphylococcus aureus* türleri için 0,5 – 2 μ g/mL arasında değiştiği belirtilirken sialil içeren türevleri için bu değer 16 – 64 μ g/mL arasında değiştiği belirtilmiştir. Böylece sialil türevinin zayıf aktivite gösterdiği ancak galaktoz türevinin etkili olduğu ortaya konmuştur. Bütün bu sonuçlar ışığında birçok çalışmanın ardından glikoziltransferazların kullanımının yeni ve daha etkili antibiyotiklerin sentezlenmesinde başvurulabilecek bir yol olduğu gösterilmiştir. Ancak bu alan hala çalışma yapılmaya ve bu yöntem geliştirilmeye, başka antibiyotiklerde denenmeye açıktır.

Rivastigminin yalnızca (S)-enantiyomerinin istenen etkiyi gösterdiğinin ortaya konulmasından sonra bu enantiyomeri elde etmek için çeşitli kemoenzimatik çalışmalar yapılmıştır. *Candida antarctica* kaynaklı

lipaz enzimi ile Mangas vd. (2009) 30°C’de 27 saat sonunda %29 verim ve >%99 enantiyomerik aşırılık ile; Han vd. (2010), 1 gün sonunda rutenyum katalizliğinde toplamda %57 verim ve %99 enantiyomerik aşırılık ile rivastigmin sentezlemişlerdir. Hua vd. (2018) aynı enzimle hem (R)- hem de (S)-rivastigmin sentezini %49 verim ve %99 enantiyomerik aşırılık ile gerçekleştirmişlerdir. Ancak bu çalışmada metal katalizörlerin olmaması bir önceki çalışmaya göre avantajdır. Sethi vd. (2013), *Lactobacillus kefir* ve *Saccharomyces cerevisiae* kaynaklı alkol dehidrojenazları kullandıkları çalışmada rivastigminin öncü maddesi (S)-N-etil-N-metil-karbamik asit-3-(1S-hidroksi-etil)-fenil esteri NADH kofaktörlüğünde her iki enzim için de >%99 dönüşüm oranı ve >%98,5 enantiyomerik aşırılık ile elde etmişlerdir. Fuchs vd. (2010), (S)-rivastigmin sentezi için transferazlara başvurmayı seçmiş ve *Vibrio fluvialis* kaynaklı ω -transaminaz enzimini kullanmışlardır. Bu çalışma sonunda %5 DMSO (dimetil sülfoksit) varlığında %91 dönüşüm oranı ve %95 enantiyomerik aşırılık ile; %15 DMSO varlığında %73 dönüşüm oranı ve %97 enantiyomerik aşırılık ile sentezi gerçekleştirmişlerdir. Aynı çalışma grubunun yer aldığı bir başka çalışmada ise yine Fuchs vd. (2012), bu sefer *Paracoccus denitrificans* kaynaklı ω -transaminaz enzimini kullanmışlardır. Bu çalışmalarında pH 7 ve 30 °C’de 24 saat sonunda sentezi %74 verim ve %99 enantiyomerik aşırılık ile elde etmişlerdir. Böylece (S)-rivastigminin kemoenzimatik sentezi için başvurulabilecek birçok enzim olduğu ortaya konmuştur ve transferaz enzimlerinin bu sentez için oldukça uygun oldukları gösterilmiştir.

Steroid ve steroid türevleri ile ilgili literatürde β -epimerler üzerinde yapılan çalışmalar mevcuttur (Mostafa ve Taylor, 2012; Taylor ve Harris, 2011). Ancak α -epimerler üzerine yapılmış çok fazla çalışma yoktur. Richter vd. (2014), yaptıkları çalışmada 17- α -amino steroidlerin sentezi için *Arthrobacter sp.* kaynaklı ω -transaminaz enzimini kullanmışlardır. Amin donörü olarak 2-propilamini, enzim kofaktörü olarak pridoksal 5’-fosfatı kullandıkları ve %35 DMF içeren tepkim ortamında 50 mg substrattan birçok 17- α -amino steroid türevini %88-96 dönüşüm oranı, %83-89 verim ve %99 enantiyomerik aşırılık ile elde etmişlerdir. Bu çalışma hem literatürdeki α -epimerler ile yapılan çalışma açığını kapatmış hem de bugüne kadar 17- α -amino steroid türevlerinin elde edildiği en kısa sentez yöntemini sunmuştur. Sadece tek bir türevin değil, birçok türevin elde edildiği bu çalışma yeni ilaçların sentezi için de başvurulabilecek önemli bir kaynak olabilir.

Levetirasetam, 2008 yılında 1,5 milyar doların üstünde satışa ulaşmış ve hala da talep görmeye devam eden bir ilaçtır. Bu ilacın sentezi için Gade vd. (2007) ile Dolitzky vd. (2004) sundukları sentez yöntemlerinde zararlı haloalkanlara başvurmuşlardır. Levetirasetamın kemoenzimatik

sentezi için yapılan çalışmalarda Chen vd. (2018) *Candida antarctica* kaynaklı lipaz ile %70,6 verimle sentezi tamamlarken Tucker vd. (2008) *Bradyrhizobium japonicum* kaynaklı nitril hidrataz ile düşük seçicilikte ($E < 5$), %20 dönüşüm oranıyla ve %60 enantiyomerik aşırılık ile sentezi gerçekleştirmişlerdir. Ancak Tao vd. (2010) çalışmalarında Tucker vd.'nin kullandıkları enzimin üzerinde genetik çalışmalar yapmış ve verimi %43'e, enantiyomerik aşırılığı da $> \%99$ 'a çıkarmayı başarmışlardır. Shin vd. (2018) bu alanda transferaz enzimleriyle çalışmış ve levetirasetam sentezi için *Vibrio fluvialis* kaynaklı transaminaz enzimini kullanmışlardır. Bu çalışmada levetirasetam sentezinde kullanılacak öncü madde olan L-2-aminobütirik asit 37°C ve pH 7'de 5 saat sonunda %96 dönüşüm oranı ve $> \%99$ enantiyomerik aşırılık ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Shin vd. bu çalışmalarında enzimin yüksek kararlılık gösterdiğini (5 mM pirüvatta $t_{1/2} > 200$ saat) belirtmişlerdir. Böylece levetirasetam sentezi için transferazların kullanıldığı etkin, ekonomik ve kısa süreli yeni bir sentez yöntemi gösterilmiştir.

Sitagliptin, diyabet tedavisinde en sık başvuru ilaçlardan biridir. Hem talebin hem de piyasa payının çok yüksek olması, sitagliptin için pratik sentez yöntemlerinin bulunması ihtiyacını doğurmuştur. Bu amaçlar literatürde yer alan ilk kimyasal sentezde Hansen vd. (2009) yüksek basınç altında rodyum katalizörlüğünde bir sentez gerçekleştirmiştir. Ancak ulaşılan %97'lik enantiyomerik aşırılık yeterli görülmemiş ve son üründe rodyum kontaminasyonunun olması, bunun da ek saflaştırma basamaklarını gerektirmesi sentezin pratik olmamasına neden olmuştur. Savile vd. (2010) yaptıkları çalışmayla sitagliptinin geniş çaplı üretimi için uygulanabilecek bir enzimatik sentez yöntemi geliştirmişlerdir. Bu çalışmalarında üzerinde çeşitli gen mühendisliği çalışmalarıyla değişiklikler yaptıkları ATA-117'yi (*Arthrobacter sp.* kaynaklı bir enzim homoloğu) kullanmışlardır. 45°C'de ve pH 8,5'ta gerçekleştirdikleri bu çalışmada 100 g/L prositagliptin ketonu %92 verim ve $> \%99$ enantiyomerik aşırılık ile sitagliptine çevirmeyi başarmışlardır. Böylece o zamana kadar yayınlanmış bütün kimyasal sentez yöntemlerine göre verimin ve üretkenliğin arttığı; atığın ve maliyetin azaldığı, ağır metallerin olmadığı bir sentez yöntemi keşfedilmiştir. Ayrıca bu çalışma 2010 yılında Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından Green Chemistry Challenge ödülüne layık görülmüş, bu alanda yapılacak bütün çalışmalar için önemli bir kaynak haline gelmiştir.

Munchhof vd. (2012) yaptıkları çalışmada lösemi tedavisinde kullanılabileceğini düşündükleri 1-((2R,4R)-2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)-1-metilpiperidin-4-il)-3-(4-siyanifenil)üre molekülünü keşfetmiştir. Bu molekül de 2018 yılında FDA onayı alarak glasdegib adıyla akut miyeloid lösemi tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu molekül daha FDA

onayı almadan Peng vd. (2014) transaminazlarla kemoenzimatik sentezini gerçekleştirdikleri bir çalışma yayınlamışlardır. Koszelewski vd. (2010) ile Savile vd. (2010)'nın kiral aminlerin sentezinde transaminazların kullanılabileceğini gösterdikleri çalışmalardan hareketle Peng vd. de *Arthrobacter sp.* kaynaklı transaminaz enzimini kullanmışlardır. Substrat olarak 4-piperidinon molekuln kullandıklarını sentezi 50°C ve pH 10'da 60 saat sürdürmüşlerdir. Sentez sonunda hedef kiral amini %85 verim ve %99 enantiyomerik aşırılık ile elde etmişler, bu kiral aminden hareketle de glasdegib sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın, glasdegib FDA onayı alıp tedaviye dahil edilmeden önce yayınlanmış olması önemlidir. Bu alışma sayesinde ilaç tedaviye girdikten hemen sonra kemoenzimatik sentezi için bir kaynak literatürde yer almış oldu. Bu alışma özellikle lösemi gibi tedavisi zor olan bir hastalıkta kullanılacak bir ilaç hakkında olmasıyla ve tedaviye yeni girmiş bir ilaç için etkili, ekonomik sentez yöntemi sunuyor olmasıyla bu alanda yapılacak çalışmalar için yol gösterici olmuştur. Ancak bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

Canlılarda birçok hayati fonksiyonun yerine getirilmesinde görev alan enzimler ilaç sentezlerinde de birer katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Enzimlerin kullanıldığı bu sentezler, klasik kimyasal sentezlere göre daha evre dostu, daha verimli, daha ekonomik ve genellikle istenilen enantiyomere göre seçicidir. Transferaz enzimleri de ilaç sentezlerinde kullanılan enzimlerden olmuştur. Temel olarak glikoziltransferaz ve transaminaz enzimleri kullanılmıştır. Bu enzimler kullanılarak bir antibiyotik olan vankomisinin türevleri, Alzheimer tedavisinde kullanılan rivastigmin, vücutta çeşitli etkilere sahip steroid ve steroid türevleri, bir antikvlsan olan levetirasetam, bir antidiyabetik olan sitagliptin ve kanser tedavisinde kullanılan SMO inhibitörlerinden glasdegib sentezi gerçekleştirilmiştir. Günümüze kadar elde edilen başarılı sonuçlar transferaz enzimleriyle daha fazla alışlabileceğinin ve daha fazla sentezin gerçekleştirilebileceğinin habercisidir.

KAYNAKLAR

1. Lou, E.K. (2018). Enzymes: How they work and what they do. Erişim adresi <https://www.medicalnewstoday.com/articles/319704>
2. Jaeger, K.E. ve Eggert, T. (2004). Enantioselective biocatalysis optimized by directed evolution. *Current Opinion in Biotechnology*, 15(4), 305-313.
3. Soy, S., Prabha, R. ve Nigam, V.K. (2020). Potential of Biocatalysis in Pharmaceuticals. *Molecular Biotechnology*.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.90459>
4. Transferases. (t.y.). *Protopedia* içinde 06.11.2020 tarihinde <https://proteopedia.org/wiki/index.php/Transferases#:~:text=Transferases%20are%20enzymes%20which%20catalyze,under%20the%20EC%20number%20classification> adresinden erişildi.
5. Transferase. (t.y.). *Wikipedia* içinde 06.11.2020 tarihinde <https://en.wikipedia.org/wiki/Transferase> adresinden erişildi.
6. Methyltransferase. (t.y.). *Wikipedia* içinde 01.12.2020 tarihinde <https://en.wikipedia.org/wiki/Methyltransferase> adresinden erişildi.
7. Methyltransferase. (t.y.). *Wikiwand* içinde 01.12.2020 tarihinde <https://www.wikiwand.com/en/Methyltransferase> adresinden erişildi.
8. Pentose Phosphate Pathway Mechanism of Transaldolase. (t.y.). *Aklecture* içinde. Erişim adresi <https://aklectures.com/lecture/pentose-phosphate-pathway/mechanism-of-transaldolase>
9. Jia, J., Huang, W., Schörken, U., Sahm, H., Sprenger, G.A., Lindqvist, Y. ve Schneider, G. (1996). Crystal structure of transaldolase B from *Escherichia coli* suggests a circular permutation of the α/β barrel within the class I aldolase family. *Structure*, 4(6), 715-724.
[https://doi.org/10.1016/S0969-2126\(96\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0969-2126(96)00077-9)
10. Yun, C.S., Hasegawa, H., Nanamiya, H., Terakawa, T. ve Tozawa, Y. (2009). Novel Bacterial N-Acetyltransferase Gene for Herbicide Detoxification in Land Plants and Selection Marker in Plant Transformation. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 73(5), 1000-1006.
11. Williams, S. (t.y.). Glycosyltransferases. Erişim adresi <https://www.cazypedia.org/index.php/Glycosyltransferases#:~:text=Glycosyltransferases%20are%20enzymes%20that%20catalyze,nucleophilic%20group%2C%20usually%20an%20alcohol>
12. Choi, S.H., Kim, H.S., Yoon, Y.J., Kim D.M. ve Lee, E.Y. (2012). Glycosyltransferase and its application to glycodiversification of natural products. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1208-1212.

13. Townsend, D.M. ve Tew, K.D. (2003). The role of glutathione-S-transferase in anti-cancer drug resistance. *Oncogene*, 22(47), 7369-7375.
14. Aminotransferase. (t.y.). *Protopedia* içinde 06.11.2020 tarihinde <https://proteopedia.org/wiki/index.php/Aminotransferase> adresinden erişildi.
15. Transaminase. (t.y.). *Wikipedia* içinde 06.11.2020 tarihinde <https://en.wikipedia.org/wiki/Transaminase> adresinden erişildi.
16. Phosphotransferase. (t.y.). *Wikipedia* içinde 06.11.2020 tarihinde <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphotransferase> adresinden erişildi.
17. Phosphotransferases. (t.y.). *Enzymical* içinde. Erişim adresi <http://www.enzymicals.com/phosphotransferases.html>
18. Glatt, H. (2011). Sulfotransferases. *Encyclopedia of Cancer* içinde. Springer, Berlin, Heidelberg https://doi.org/10.1007/978-3-642-16483-5_5568
19. Orthology: K01042. (t.y.). *Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes* içinde 01.12.2020 tarihinde https://www.genome.jp/dbget-bin/www_bget?K01042+2.9.1.1+R08219 adresinden erişildi.
20. Information on EC 2.10.1.1 - molybdopterin molybdotransferase. (t.y.). *Brenda* içinde. Erişim adresi <https://www.brenda-enzymes.org/enzyme.php?ecno=2.10.1.1>
21. Bruniera, F.R., Ferreira F.M., Saviolli, L.R.M., Bacci, M.R., Feder, D., Pedreira, M.L.G., Peterlini, M.A.S., Azzalis, L.A., Junqueira, V.B.C. ve Fonseca, F.L.A. (2015). The use of vancomycin with its therapeutic and adverse effects: a review. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 19, 694-700.
22. Oh, T.J., Dae, H.K., Kang, S.Y., Yamaguchi, T. ve Sohng, J.K. (2011). Enzymatic synthesis of vancomycin derivatives using galactosyltransferase and sialyltransferase. *The Journal of Antibiotics*, 64, 103-109.
23. Chen, H., Thomas, M.G., Hubbard, B.K., Losey, H.C., Walsh, C.T. ve Burkart, M.D. (2000). Deoxysugars in glycopeptide antibiotics: Enzymatic synthesis of TDP-L-epivancosamine in chloroeremomycin biosynthesis. *PNAS*, 97(22), 11942-11947.
24. Lu, W., Oberthür, M., Leimkuhler, C., Tao, J., Kahne, D. Ve Walsh, C.T. (2004). Characterization of a regiospecific epivancosaminyl transferase GtfA and enzymatic reconstitution of the antibiotic chloroeremomycin. *Proc Natl Acad Sci U S A.*, 101(13), 4390-4395.
25. Oberthür, M., Leimkuhler, C., Kruger, R.G., Lu, W., Walsh, C.T. ve Kahne, D. (2005). A systematic investigation of the synthetic utility of glycopeptide glycosyltransferases. *J Am Chem Soc.*, 127(30), 10747-10752.
26. Fuchs, M., Koszelewski, D., Tauber, K., Sattler, J., Banko, W., Holzer, A.K., Mathias, P., Kroutil, W. Ve Faber, K. (2012). Improved chemoenzymatic

- asymmetric synthesis of (S)-Rivastigmine. *Tetrahedron*, 68, 7691-7694.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2012.06.031>
27. Han, K., Kim, C., Park, J. Ve Kim, M.J. (2009). Chemoenzymatic Synthesis of Rivastigmine via Dynamic Kinetic Resolution as a Key Step. *J. Org. Chem.*, 75(9), 3105-3108.
 28. Hua, Y.G., Han, L.P., Yang, Q.Q., Wang, M.J., Zhang, E. Ve Liu, H.M. (2018). Practical and Efficient Stereoselective Synthesis of (S)-Rivastigmine and (R)-Rivastigmine. *ChemistrySelect*, 3, 1385-1387.
 29. Sethi, M.K., Bhandya, S.R., Kumar, A., Maddur, N., Shukla, R. ve Mittapalli V.S.N.J. (2013). Chemo-enzymatic synthesis of optically pure rivastigmine intermediate using alcohol dehydrogenase from baker's yeast. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 91, 87-92.
 30. Mangas-Sanchez, J., Rodriguez-Mata, M., Busto, E., Gotor-Fernandez, V. Ve Gotor, V. (2009). *J. Org. Chem.*, 74, 5304-5410.
 31. Fuchs, M., Koszelewski, D., Tauber, K., Kroutil, W. Ve Faber, K. (2010). Chemoenzymatic asymmetric total synthesis of (S)-Rivastigmine using ω -transaminases. *Chemical Communications*,
 32. Shackleton, C.H.L. (2012). Role of a Disordered Steroid Metabolome in the Elucidation of Sterol and Steroid Biosynthesis. *Lipids*, 47, 1-12.
 33. Mack, D.J., Weinrich, M.L., Vitaku, E. ve Njardarson, J.T. (2010). Top 200 Brand Name Drugs by US Retail Sales in 2010. *J. Chem. Ed.*, 87, 1348.
 34. Sun, H., Zhang, H., Ang, E.L. ve Zhao, H. (2018). Biocatalysis for the synthesis of pharmaceuticals and pharmaceutical intermediates. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 26, 1275-1284.
 35. Mostafa, Y.A. ve Taylor, S.D. (2012). 17 β -Arylsulfonamides of 17 β -aminoestra-1,3,5(10)-trien-3-ol as highly potent inhibitors of steroid sulfatase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20(4), 1535-1544.
 36. Taylor, S.D. ve Harris, J. (2011). Efficient syntheses of 17- β -amino steroids. *Steroids*, 76(10-11), 1098-1102.
 37. Richter, N., Simon, R.C., Kroutil, W., Ward, J.M. ve Hailes, H.C. (2014). Synthesis of pharmaceutically relevant 17- α -amino steroids using an ω -transaminase. *Chem. Commun.*, 50, 6098-6100.
 38. Tao, J., Liu, J. ve Chen, Z. (2010). Some Recent Examples in Developing Biocatalytic Pharmaceutical Processes. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions, Second Edition*, 1.
 39. Gade, S.R., Mallepalli, S.R., Muvva, V., Amirisetty, R.T., Harikeerthi, N.M., Ramasamy, V.A., Bandichhor, R., Mylavarapu, R.K., Kopparapu, R.J.S., Manudhane, K.S. ve Maddula, S.R. (2007). *Processes for the preparation of levetiracetam* (Patent No. WO2008077035A2). WIPO(PCT).

40. Dolitzky, B.Z., Finogueev, S. ve Hildesheim, J. (2004). *Process for producing levetiracetam* (Patent No. WO2004069796A8). WIPO(PCT).
41. Ji, Y., Chen, B., Quian, F., He, Y., Gao, X. ve Hong, X. (2015). *A Method for Preparing Levetiracetam* (Patent No. CN105063120B). CN.
42. Tucker, J.L., Xu, L., Yu, X., Scott, R.W., Zhao, L. ve Ran, N. (2008). *Chemoenzymatic processes for preparation of levetiracetam* (Patent No. WO2009009117A2). WIPO(PCT).
43. Shin, J.S. ve Kim, B.G. (2009). Transaminase-catalyzed asymmetric synthesis of L-2-aminobutyric acid from achiral reactants. *Biotechnol Lett*, 31, 1595-1599.
44. Huisman, G.W. ve Collier, S.J. (2013). On the development of new biocatalytic processes for practical pharmaceutical synthesis. *Current Opinion in Chemical Biology*, 17, 284-292.
45. Aroda, V.R., Henry, R.R., Han, J., Huang, W., DeYoung, M.B., Darsow T. ve Hoogwerf, B.J. (2012). Efficacy of GLP-1 receptor agonists and DPP-4 inhibitors: meta-analysis and systematic review. *Clin Ther.*, 34(6), 1247-1258. <https://doi.org/10.1016/j.clinthera.2012.04.013>
46. Cahn A., Cernea, S. ve Raz, I. (2016). An update on DPP-4 inhibitors in the management of type 2 diabetes. *Expert Opin Emerg Drugs.*, 21(4), 409-419.
47. Hansen, K.B., Hsiao, Y., Xu, F., Rivera, N., Clausen, A., Kubryk, M., Krska, S., Rosner, T., Simmons, B., Balsells, J., Ikemoto, N., Sun, Y., Spindler, F., Malan, C., Grabowski E.J.J. ve Armstrong, J.D. (2009). Highly Efficient Asymmetric Synthesis of Sitagliptin. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(25), 8798-8804. <https://doi.org/10.1021/ja902462q>
48. Davies, S.G., Fletcher, A.M. ve Thomson, J.E. (2015). Syntheses of (R)-sitagliptin. *Tetrahedron: Asymmetry*, 26, 1109-1116.
49. Savile, C.K., Janey, J.M., Mundorff, E.C., Moore, J.C., Tam, S., Jarvis, W.R., Colbeck, J.C., Krebber, A., Fleitz, F.J., Brands, J., Devine, P.N., Huisman, G.W. ve Hughes, G.J. (2010). Biocatalytic Asymmetric Synthesis of Chiral Amines from Ketones Applied to Sitagliptin Manufacture. *Science*, 329(5989), 305-309. <https://doi.org/10.1126/science.1188934>
50. Alcantara, A.R. (2017). Biotransformations in Drug Synthesis: A Green and Powerful Tool for Medicinal Chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry and Drug Design*, 1(1).
51. Heretsch, P., Tzagkaroulaki, L. ve Giannis, A. (2010). Modulators of the hedgehog signaling pathway. *Bioorg Med Chem.*, 18(18), 6613-6624.
52. Munchhof, M., Li, Q., Shavnya, A., Borzillo, G.V., Boyden, T.L., Jones, C.S., LaGreca, S.D., Martinez-Alsina, L., Patel, N., Pelletier, K., Reiter, L.A., Robbins, M.D. ve Tkalcevic, G.T. (2012). Discovery of PF-

- 04449913, a Potent and Orally Bioavailable Inhibitor of Smoothed. *ACS Med. Chem. Lett.*, 3, 106-111.
53. FDA approves glasdegib for AML in adults age 75 or older or who have comorbidities. (2018, Aralık 14). Erişim adresi <https://www.fda.gov/drugs/fda-approves-glasdegib-aml-adults-age-75-or-older-or-who-have-comorbidities>
 54. Lösemi Lenfoma Miyelom Derneği. (2019). Akut Miyeloid Lösemi Tedavisinde Glasdegib. *İyilik Sağlık* içinde. (Sayı 9) Erişim adresi <http://www.losemilenfomamiyelom.org/bulten/sayi9.pdf>
 55. Cortes, J.E., Dombret, H., Merchant, A., Tauchi, T., DiRienzo, C.G., Sleight, B., Zhang, X., Leip, E.P., Shaik, N., Bell, T., Chan, G. ve Sekeres, M.A. (2019). Glasdegib plus intensive/nonintensive chemotherapy in untreated acute myeloid leukemia: BRIGHT AML 1019 Phase III trials. *Future Oncology*, 15(31). <https://doi.org/10.2217/fon-2019-0373>
 56. Koszelewski, D., Tauber, K., Faber, K. ve Kroutil, W. (2010). omega-Transaminases for the synthesis of non-racemic alpha-chiral primary amines. *Trends Biotechnol.*, 28(6), 324-332.
 57. Peng, Z., Wong, J.W., Hansen, E.C., Puchlopek-Demirci, A.L.A. ve Clarke, H.J. (2014). Development of a Concise, Asymmetric Synthesis of a Smoothed Receptor (SMO) Inhibitor: Enzymatic Transamination of a 4-Piperidinone with Dynamic Kinetic Resolution. *Org. Lett.*, 16, 860-863.

Bölüm 9

ENZİMATİK ESİMERLEŞMENİN FARKLI BİTKİ ÖZÜTLERİ İLE ENGELLENMESİ

*Ümran ALAN¹
Dudu DEMİR²*

¹ Dr. Öğr. Üyesi Ümran ALAN, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Zonguldak. E-mail: umran.alan@beun.edu.tr

²Doç. Dr. Dudu DEMİR, Isparta Uygulamalı BilimLer Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Isparta. E-mail: dududemir@isparta.edu.tr

Giriş

Tüketiciler tarafından bir gıda ürünü seçerken dikkate alınan en önemli özelliklerden biri görünüşüdür. Bu özelliklerin arasından meyvelerin, sebzelerin ve kabuklu deniz canlılarının görünümü için renk kritik belirleyicidir (Loizzo vd., 2012). Renkten önemli ölçüde etkilenen görünüm, tüketicilerin gıda kalitesini değerlendirmede kullandığı en önemli özelliklerden biridir (Patel vd., 2013). Esmerleşme, genellikle lezzet ve tekstür gibi duyuşal özelliklerle birlikte renk özelliğini de bozmaktadır (Loizzo vd., 2012). Çoğu meyve, sebze ve karides gibi deniz ürünleri için esmerleşme istenmeyen özellik olarak kabul edilirken (Moon vd., 2020); ekmek, soya sosu, fermente siyah çay, kahve, kakao, kuru üzüm ve kuru hünnap gibi bazı yiyeceklerde duyuşal özelliklerini iyileştirerek benzersiz bir renk ve lezzet üretmek için önemli olduğundan arzu edilmektedir (Loizzo vd., 2012; Moon vd., 2020). Genellikle gıda ürünlerindeki esmerleşme reaksiyonları, mekanizmaya bağlı olarak enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşme olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu, herhangi bir enzim içermeyen, gıdalardaki tek bir bileşiği veya birden fazla bileşeni içeren bir kimyasal reaksiyon yoluyla kahverengi renkli madde üretmektedir. Maillard reaksiyonu dahil, karamelizasyon ve askorbik asit oksidasyonu gıda ürünlerindeki enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları arasındadır. Gıdalar karmaşık bileşenler içerdiğinden bu reaksiyonlar, izole reaksiyonlardan ziyade çoğunlukla bir kombinasyon halinde meydana gelmektedir (Moon vd., 2020).

Enzimatik esmerleşme meyveleri, sebzeleri ve deniz ürünlerini etkileyen en önemli renk reaksiyonlarından biridir (Patel vd., 2013). Birçok gıdanın taşınması, depolanması ve işlenmesi sırasında bitkilerin mekanik olarak zarar görmesini takiben ciddi bir sorun oluşmaktadır (Matheis, 1983). Enzimatik esmerleşme reaksiyonları için enzim, fenolik substrat ve oksijen olmak üzere üç koşul gerekmektedir (Xu vd., 2017). Enzimatik esmerleşmedeki temel adım, fenolik bileşiklerin oksijen varlığında *o*-kinonlara oksidasyonudur (Matheis, 1983). Bu oksidasyon; fenoloksidaz (Matheis, 1983), fenolaz, monofenol oksidaz, difenol oksidaz ve tirozinaz olarak da anılan polifenol oksidaz enzimi (1,2-benzendiol; oksijen oksidoredüktaz, EC 1.10.3.1) tarafından katalize edilmektedir (Patel vd., 2013). Neredeyse evrensel olarak hayvanlardan, bitkilere, mantarlara ve bakterilere kadar yaygın bulunan, bakır içeren metaloprotein olan polifenol oksidazlar (Patel vd., 2013), monofenollerin difenollere hidroksilasyonu ve difenollerin kinonlara oksidasyonu olmak üzere iki reaksiyonu katalize etmektedir (Sikora vd., 2020). *o*-kinonların diğer moleküller ile etkileşimi, hammadde ve ürünlerin kalite özelliklerini

ve ekonomik değerlerini düşüren kırmızı, kahverengi veya siyah pigmentlerin oluşumuna yol açmaktadır (Ünal ve Şener, 2016). Bu şekilde oluşan kinonlar, besin değeri ve duyuşsal özelliklerini değiştirmek yoluyla gıda kalitesinde bozulmaya neden olan renkli bileşikler üretmek için, diğer bileşiklerle daha çok amino asitler veya proteinlerle reaksiyona giren oldukça reaktif maddelerdir (Doğan ve Salman, 2007). Fenolik bileşikler meyve ve sebzelerin yapılarında fazla sayı ve çeşitte doğal olarak bulunmaktadır. Ancak bu bileşiklerden sadece bir kısmı enzimatik esmerleşme reaksiyonlarında polifenol oksidaz enziminin substratı olarak görev yapmaktadırlar. Bitkilerdeki en yaygın doğal substratlar flavonoid tipi fenoller ve basit fenollerdir. Oksijen varlığında fenolik molekülleri oksitleyen polifenol oksidaz, bu renksiz bileşikleri kullanarak renkli bileşiklerin oluşmasına neden olmaktadır (Salman, 2006). Enzimatik esmerleşme, kabuk soyma, dilimleme, öğütme, püre yapma, çekirdek çıkartma, hamur haline getirme, meyve ve sebzedeki bakteriyel gelişim, donma-çözünme, hasat öncesi veya sonrası zedelenme, yaşlanma, fizyolojik yaralanmanın neden olduğu doku hasarıyla şiddetlenmektedir (Iyengar ve McEvily, 1992; Patel vd., 2013). Bu işlemler sırasında meydana gelen fiziksel hasar çoğu kez ürünün renginin, dokusunun, besin değerinin ve aromasının düşmesine sebep olan biyokimyasal değişimler ve mikrobiyal gelişim, solunum oranındaki artışa neden olmaktadır. Örneğin, taze kesilmiş ürünler, kesim yüzeyinin iç ve dış kahverengileşmesi nedeniyle kesilmemiş ürünlere göre daha hızlı bozulmaktadır. Ayrıca esmerleşme, dilimlerin görünümünü olumsuz etkilemekte ve pazarlanabilirliklerini azaltmaktadır (Altunkaya ve Gökmen, 2009). Bu sebeple polifenol oksidazlardan kaynaklanan esmerleşme veya renk değişikliği, besin ve duyuşsal kaliteyi büyük ölçüde azaltmaktadır. Ekonomik kayıpları azaltmaya, ürün kalitesini korumaya ve ürünün raf ömrünü uzatmaya karşı, meyve, sebze ve tahıl ürünlerinde polifenol oksidaz aracılı istenmeyen kahverengi renk değişiminin kontrolü büyük ekonomik etkiye sebep olmaktadır. Bu nedenle, istenmeyen esmerleşmeyi kontrol etmek için farklı mekanizma veya yaklaşımlar geliştirilmiştir. Genel olarak bu yaklaşımlar kimyasal ve fiziksel kontrol yöntemlerini içermektedir. Isıl işlem, oksijen maruziyetinin engellenmesi, dehidrasyon, ışınlama, elektiriksel alan gücü, yüksek hidrostatik basınç ve dondurma/soğutma gibi bazı uygulamalar fiziksel kontrol yöntemleridir (Jukanti, 2017; Moon vd., 2020). Enzimatik esmerleşmenin kontrolü, bilim adamları ve gıda endüstrisi için her zaman bir zorluk olmuştur. Sıklıkla meyve ve sebzeler, istenmeyen enzimlerin inaktive edilmesinde etkili olan ancak işlenmiş ürünün dokusunu olumsuz yönde etkileyebilen, alışılmadık bir aroma oluşturan veya sağlığa yararlı değeri (örneğin, vitaminlerin parçalanması) azaltabilen bir renk soldurma işlemine maruz bırakılmaktadır. Düşük işlenmiş gıdanın korunma yöntemleri arasında; modern termal olmayan,

titreşimli elektrik alanı, yüksek basınç teknikleri ve radyasyon koruması bulunmaktadır. Klasik ısı (termal) işleme karşılaştırıldığında bu teknikler, daha yüksek besin değeri ve yüksek fitokimyasal içeriğe sahip ürünleri garanti etmektedir. Gıdanın bu şekilde korunması çoğu durumda fiziksel, duyuşsal ve organoleptik özelliklerin korunmasının yanı sıra mikrobiyal kontaminantların inaktivasyonu ile sonuçlanır. Ancak, bu tekniklerin bir takım dezavantajları bulunmaktadır (Sikora vd., 2020).

Enzimatik esmerleşme kimyasal kontrolünde kullanılan mevcut inhibitörler genel olarak altı sınıfa ayrılmaktadır. 1. İndirgeyici ajanlar: Askorbik asit ve analogları, sülfidler; 2. Şelatlayıcı ajanlar: Etilendiamintetraasetat (EDTA), sodyum dietilditiokarbamat ve sodyum azit; 3. Kompleks oluşturanlar: Siklodekstrinler, kitosan; 4. Asitliği düzenleyiciler: Askorbik asit, sitrik asit, malik asit, fosforik asit; 5. Enzim inhibitörleri: Substrat analogları, halojenürler; 6. Enzim muameleleri: Proteazlar ve *o*-metiltransferaz olarak gruplandırılmaktadır (Jukanti, 2017). Taze meyve ve sebzelerde oksidoredüktazların neden olduğu olumsuz değişiklikleri inhibe etmenin en popüler yolu, L-sistein, askorbik asit, oksalik asit, sitrik asit, sülfür dioksit veya sülfidler gibi kimyasal inhibitörlerin uygulanmasıdır. Ne yazık ki, bu kimyasallardan bazıları, örneğin sülfidler, olumsuz sağlık etkileri ortaya çıkartabilmektedir. Düşük konsantrasyonda, aşırı duyarlı kişilerde mide bulantısı ve baş dönmesine neden olabilmekte iken yüksek konsantrasyonları yaşamı tehdit edebilmektedir. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO), gıdaların işlenmesinde sülfidler sınırlı kullanımını veya kullanılmamasını önermektedir. Buna göre, katkı maddelerinin miktarı birçok ülkede rutin bir prensip olarak izlenmektedir. İlave olarak, sentetik gıda bileşenlerinin doğal maddelerle yer değiştirilmesine yönelik tüketicilerin ilgisi de artmaktadır (Sikora vd., 2020). Sentetik katkı maddeleri genellikle sağlık üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. Tüketiciler sentetik katkı maddeleri içeren ürünleri satın almak yerine daha doğal içerikli, güvenli, sağlıklı yiyecekleri ve çevre için daha iyi yiyecekleri tercih etmektedirler. Tüketicileri memnun etmek için, ek sağlık yararları olan doğal polifenol oksidaz inhibitörü bulmak, ortaya çıkan bir ilgi haline gelmektedir (Moon vd., 2020). Bilim insanları enzimatik esmerleşmenin doğal kaynaklı inhibitörlerine yönelik araştırmalarına devam etmektedirler (Sikora vd., 2020). Bitki özütlerinin, meyve sebze tüketiminin sağlık yararları sağlayan, aynı zamanda renk, tat, burukluk ve acılığa katkıda bulunan yüksek düzeyde fenolik maddeler içerdiği bilinmektedir (Moon vd., 2020). Ayrıca enzimatik esmerleşme reaksiyonlarında birçok polifenolik madde substrat olarak etki göstermesine karşın, bazı fenolik maddeler ise, inhibitör rolü oynamaktadır (Salman, 2006). Bu nedenle, polifenol oksidaz inhibitörleri olarak bitki özütlerinin kullanılması, katma değerli

meyve sebze ürünleri üretirken tüketici ihtiyaçlarını karşılamak için uygun bir stratejidir (Moon vd., 2020). Bu derlemede meyve, sebze ve deniz ürünlerinde meydana gelen enzimatik esmerleşmenin farklı bitki özütleriyle inhibisyonuna yönelik bu güne kadar yapılan çalışmalar Tablo 1-15’de özetlenmiştir.

Tablo1. Soğan (*Allium cepa*) ve Sarımsak (*Allium sativum*) özütleriyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Sarımsak özütü	Siyah nokta oluşumunu inhibe etmiştir.	Buğday	Yamada vd.,1994
500 g soğan 500 mL su ile homojenize edilip santrifüjlenen taze ya da kaynatılmış özüt	Armuta uygulanan 40, 60, 80 ve 100 mg/mL derişimli kaynatılmış ve taze soğan özütleri esmerleşmeyi engellemiş; ısıtma ve derişim artışı inhibisyonu güçlendirmiştir.	Armut (<i>Pyrus communis</i>)	Kim vd., 2005
Fosfat tamponunda (0.2 mol/L, pH=6.0, 1:2 oranda) ekstrakte edilen soğan, yeşil soğan (<i>Allium fistulosum</i>), sarımsak, 121°C’de 5 dk otoklavlanıp, santrifüjlenmiş, filtrelenerek trehaloz (15g/100 mL) eklenip 2 gün sonra liyofilize edilmiş özüt	Püreye 10g/100g liyofilize soğan ve sarımsak tozları eklenmiş, 40°C’de 30 gün bekletilmiştir. Soğan ve yeşil soğan tozları esmerleşmeyi engellemiştir. Sarımsak tozu esmerleşmeyi etkili bir şekilde engellemiştir.	Avocado var. Hass	Bustos vd., 2015
Dondurularak kurutulmuş soğan tozu	Soğan tozu eklenen elma suyu (derişimleri %0, 0.5, 1.25 ve 2.5 (v/v)’dir) 96°C’de 1 saat kaynatılmıştır. Toz ilaveli taze elma suyunun (fazla esmerleşme) esmerleşme indisi toz ilaveli kaynatılan elma suyunun (az esmerleşme) indisinden düşüktür.	Elma (<i>Malus pumila</i>)	Lee vd., 2016
90 g kırmızı soğan, 90 mL (1g/1mL) distile suda ekstrakte edilip santrifüjlenerek filtrelenen özüt (taze/ısıtılarak)	%1 (w/v) derişimli özütlere daldırılan tatlı patates dilimlerinin enzimatik esmerleşmesi engellenmiştir.	Tatlı patates (<i>Ipomoea batatas</i>)	Lim vd., 2019
Kurutulmuş ve ince toz haline getirilmiş arpacık soğanı	Elma suyundaki enzimatik esmerleşmeyi inhibe etmiştir.	Fuji elması (<i>M. pumila</i>)	Phaiphan vd., 2019
(1.grup) Sarı soğan taze dokusunun suyu çıkarılarak, kaynatılıp soğutulan süzülen özüt; (2.grup) distile suda (2 gün bekleme), kaynatılıp soğutulan süzülen özüt; (3.grup) musluk suyunda kaynatılıp soğutulan süzülen kabuk özütü	(3.grup) %5’lik kabuk ve (2.grup) %25’lik soğan özütleri uygulanan mantar dilimleri dondurulup depolanmıştır. Kontrolde göre %25’lik özüt uygulanan mantar dilimleri daha açık renkli; %5’lik kabuk özütü uygulananların rengi turuncu ama panelistlerin tercihi daha fazladır.	Kültür mantarı (<i>Agaricus bisporus</i>)	Bernaś ve Jaworska, 2020

Beyaz, sarı ve kırmızı soğan özütleri ve Borettana soğan atık suları ve tüm soğanların distilatları; tüm özütler filtre edilerek kullanılmıştır.	Katekol (10 mM) uygulanan patates dilimlerine distile su (kontrol), AA, ve soğanların su ve distilatları uygulanmış, kontrole ve AA'e göre tüm özütlü dilimler az esmerleşmiştir. Esmerleşmede soğan suyu distillattan etkilidir.	Patates (<i>Solanum tuberosum</i>)	Tinello vd., 2020
--	---	--------------------------------------	-------------------

AA: Askorbik asit

Tablo 2. Çay (*Camellia sinensis*) özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
5 g kuru çay yapraklarının 90°C'de 15 dk 100 mL suda bekletilip süzülen özütü	Elma dilimleri, 15 mg/mL yeşil çay özütüyle 5 dk ıslatılıp oda sıcaklığında renk ölçülmüş, toplam renk değerlerindeki artış, kontrolde %31, çay özütlü elmalarda %17'dir. Yeşil çay elmadaki esmerleşmeyi inhibe etmiştir.	Elma (Golden Delicious)	Soysal, 2009
Kurutulup öğütülen yeşil çay (1:20 g/mL oranında) etanolde (40°C'de 4 saat) ekstrakte edilip filtrenlenerek çözücü uzaklaştırılmış ve saf suda çözünmüş özüt (ön analizlerde 20000 ppm uygun bulunmuştur)	1 dk özütlerle daldırılan karidesler 5 gün depolanmış; yeşil çay özütüne daldırılanlar esmerleşmiş (L=35.83); yeşil çay+%1.25 sodyum metabisülfite (1:1) kombineli çözeltiye daldırılanlar yeşil çaya göre daha az esmerleşmiştir (L=37.44).	Karides (<i>Aristeus antennatus</i>)	Büyükbentli, 2010
Beş yeşil çay 40 g yaprak 600 mL demineralize suda 6 dk 90°C'de demlenerek, iki kez süzülüp liyofilize edilen sulu özütler	1 gL ⁻¹ ve 2 gL ⁻¹ derişimli özüt uygulanan elma suyunun 24 saat depolamasında enzimatik esmerleşmede önemli değişim yoktur 48 saat sonra biraz esmerleşmiştir.	Elma (Golden Delicious)	Klimczak ve Gliszczynska-Swigło, 2017
Yeşil çay 1/10 ve 1/20 (örnek/su) olarak iki farklı oranda 90°C'de 15 dk ekstraksiyon ve filtrasyonla elde edilen özüt	Elma, muz, patates dilimleri bitki özütlerine daldırılarak 30 saniye bekletilip renk ölçülmüştür.1/20 derişimli özüt muzda olumlu etki göstermiştir.	Patates (<i>S. tuberosum</i>) Elma (Golden Delicious), Muz (<i>Musa ssp.</i>)	Numanoğlu ve Çelik, 2018
Yeşil çay öğütülüp çay yaprak tozu: %80 etanolde 1:20, (w/v) ekstrakte edilip filtrelenen özütleri	50 g/L yeşil çay özütüyle 15 dk ıslatılan karidesler 3 dk süzülerek polietilen torbalarda polyesterle paketlenip 28 gün soğukta depolanmıştır. Kontrole göre karidesin esmerleşmesi 16-19. günlerde bile (%40-60 oranla) engellenmiştir.	Hint beyaz karidesinin (<i>Fenneropenaeus indicus</i>)	Firdous vd., 2020

L=Renk ölçümünde 0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasındaki aydınlık derecesini gösteren değer.

Tablo 3. *Mantar özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Enokitake (<i>Flammulina velutipes</i>) mantarlarından liyofilize toz elde edilmiş; 2 g mantar 70 mL su/100 mL aseton, 70 mL su/100mL etanolün 40 mL ile ekstrakte edilip santrifüjlenerek çözücü uzaklaştırılıp distile suda çözülen özütleri; sıcak damıtılmış su (708 mL) ile taze enokitake (354 g) gövdesi karıştırılıp kaynatılarak süzülen özüt	50 g elma pulpu 10 g mantar tozu veya 50 mL su ile homojenize edilmiş kontrole (suya) göre mantar tozu ile muamele edilen elma esmerleşmemiş; elma dilimleri 20 saniye aseton özütüne daldırılmış ve 1saat sonra esmerleşmemiştir. Elma suyuna karıştırılan mantarın sıcak su özütüyle 18 saatlik depolamada derişim artışıyla esmerleşme engellenmiştir.	Starking elma (<i>M. pulima</i>)	Jang vd., 2002
(1.Özüt) <i>Oyster</i> mantarı %20 (w/v) suda 55-60°C'de ekstrakte edilip süzülerek santrifülenen özüt (2.Özüt) 40 g mantar 100 mL metanolde homojenize edilip süzülüp santrifüjlenerek distile su ile karıştırılıp çözücü uzaklaştırılarak elde edilen özüt (3.Özüt) 120 g mantar 240 mL (50 mM, pH=7) sodyum fosfat tamponunda homojenize edilip süzülüp santrifüjlemeden sonra ultra filtrasyon uygulanan özüt	Kontrolde göre <i>Oyster</i> mantar özütleri ile muamele edilen elma sularında 24 saatlik depolamada esmerleşme daha az, metanollü mantar özütü ilave edilen elma suları az esmerleşmiş, ultrafiltrasyon uygulanan özütü ile esmerleşme indeksinin su ve metanol özütlerine göre daha etkilidir.	Elma (Red Delicious)	Eissa vd., 2014

Tablo 4. *Biber (*Capsicum annuum*)özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
*Biber (<i>Capsicum annuum</i>)'in su, metanol ve ultra filtrasyon uygulanan özütleri	Biberin su, metanol ve ultrafiltrasyonlu özütleri uygulanan elma suyunun enzimatik esmerleşmenin engellenmesinde en etkili su özütüdür.	Elma (Red Delicious)	Eissa vd., 2014
Kırmızı chilli biber (90 g) soğutulmuş distile suda (90 mL) ekstrakte edilip santrifüjlendikten sonra filtrelenen özütü (taze/ ısıtılarak)	%1 (w/v) derişimli özütlere daldırılan tatlı patates dilimlerinin kararması güçlü bir şekilde baskılanmıştır.	Tatlı patates (<i>Ipomoea batatas</i>),	Lim vd., 2019

*Biber özütleri Eissa vd., 2014'ün Tablo.3'de verilen basamaklarına göre hazırlanmıştır.

Tablo 5. *Himalaya sediri (Cedrus deodara) özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Kurutulan Himalaya sediri toz haline getirilerek (50 g) oda sıcaklığında 24 saat suda (1000 mL) ekstrakte edilip vakumlanıp suda yeniden çözünen özüt (CDE)	Elma dilimleri 5 dk özüte daldırılmış 0-5, 24 saatlik sürede %0.5 (AA) (pozitif kontrol), %0.03 CDE, %0.05 CDE, %0.5AA+%0.03 CDE ve %0.5AA+%0.5 CDE için renk ölçülmüş, %0,05'lik veya %0.03 derişimlerde CDE esmerleşme inhibe (doza bağlı) edilmiş, AA kombineli özütlerle daldırılan elmalarda esmerleşme engellenmiştir.	Elma	Zeng vd., 2011
Kurutulan Himalaya sediri toz haline getirilerek (100 g) oda sıcaklığında 24 saat %50 (1000 mL) metanolde (v/v) ekstrakte edilip vakumlanıp suda yeniden çözünen özüt (CDE)	50 mL deiyonize su (kontrol) ve 50 mL % 0.05 (w/v) CDE özütüne daldırılan elma dilimleri 5 dk 25°C'de tutulup oda şartlarında bekletilmiş, kontrol 16 saat sonra esmerleşirken CDE özütüne daldırılanlar 8-48 saatler arasında ciddi olarak esmerleşmemiştir.	Fuji Elması	Yu vd., 2014

AA: Askorbik asit

CDE: Ekstrakte edilip çözücüsü uzaklaştırılarak yeniden çözünen Himalaya sediri özütü

Tablo 6. *Brassica cinsi bitki özütleriyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Brokoli (<i>Brassica oleracea</i> L. convar. botrytis L. var. Italica) yapraklarının distile su ile kaynatılıp filtrelenen özütü (PW), PW'nin bir kısmı liyofilize edilip, 1 mL distile suda 10 mg liyofilize örneğin çözünmüş özütü (LPW)	1 mL PW ve 0,5 g/L AA ilaveli PW püskürtülen patates dilimlerinde ve 3 mL üzüm suyuna ilave edilen 1 mL PW ve 0,5 g/L AA ilaveli PW kontrole (saf su) göre patatest ve üzümde esmerleşmeyi engellemiştir.	Üzüm (<i>Vitis vinifera</i>), Patates (<i>S. tuberosum</i>)	Zocca vd. 2010
Fosfat tamponunda (0.2 mol/L, pH=6.0, 1:2 oran) ekstrakte edilen Brüksel lahanası (<i>Brassica oleracea</i> var. gemmifera), Karnabahar (<i>Brassica oleracea</i> var. botrytis), Beyaz lahanası (<i>Brassica oleracea</i> var. Viridis) 121°C'de 5 dk otoklavlanıp santrifüjlenerek filtre edilip trehaloz (15 g/100 mL) eklenip 20°C'de 2 gün sonra liyofilize edilen toz	Avakado püresine 10 g/100 g oranında liyofilize bitki tozları eklenmiş, 40°C'de 30 gün bekletilmiştir. İlk 5 gün lahanası tozları esmerleşmeyi engellememiştir. Karnabahar sarı renk değişimini engellemiştir. Brüksel lahanası karnabaharla benzer etki göstermiştir.	Avocado var. Hass	Bustos vd., 2015

PW: *Brassicaceae* yaprakların distile su ile kaynatılıp filtrelenen özütü

LPW: 1 mL distile suda 10 mg liyofilize örneğin çözünmüş özütü

AA: Askorbik asit

Tablo 7. *Pirinç (Oryza sativa) kepeği özütleriyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Öğütülüp elenen cv. Khao Dawk Mali-105 pirincinin RBE, CDRBE	Kabukları soyulan elma ve patatesler oda sıcaklığında 20 saniye 1:1 (w/w) oranında RBE, CDRBE veya damıtılmış su (kontrol) ile karıştırılmıştır 0-6 saatler arasında renk ölçülmüştür. RBE enzimatik esmerleşmeyi CDRBE'den daha iyi inhibe etmiştir.	Patates (<i>S. tuberosum</i>) ve elma (cv. Fuji)	Sukhonthara vd., 2016
Yağdan arındırılmış Pirinç çeşitlerinin [cv. Khao Pathum Thani1, Khao Suphan Buri1, Khao Dawk Mali105, Khao Chinat1 ve Khao Gokho15] distile su ekstraksiyonu pirinç kepeği proteini (PKP) ve fraksiyonları	Püre %0.75 PKP ile karıştırılıp 0, 0.5 ve 6 saatlik depolamada; 6 saat sonra Khao Dawk Mali PK özütünde en az esmerleşme, %0, 0.25, 0.5, 0.75'lik derişimler düşük inhibisyon, %1 (ideal inhibitör), %1.5, %2'lik derişimler en iyi inhibisyon sağlamış, ancak koku oluşumuna sebep olmuştur.	Patates (<i>S. tuberosum</i>)	Legcharoen vd., 2020

RBE: tam yağlı pirinç kepeğinin su ile özütü

CDRBE: ticari olarak yağdan arındırılmış pirinç kepeğinin su ile özütü

PKP: Yağdan arındırılmış distile su ekstraksiyonu pirinç kepeği proteini

PK: Yağdan arındırılmış distile su ekstraksiyonu pirinç kepeği

Tablo 8. *Biberiye (Rosmarinus officinalis) özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Kurutulup toz haline getirilen biberiye 1:20 (g/mL) etanolle (40°C'de 4 saat) ekstrakte edilip filtrelenerek çözücü uzaklaştırılmış ve saf suda çözünmüş özüt (ön analizlerde 20000 ppm uygun bulunmuştur)	1 dk özütlerle daldırılan karidesler 5 günlük depolanmış, biberiye özütüne daldırılan karideslerin (L=35.47) esmerleşmesi, biberiye+%1.25 sodyum metabisülfid (1:1) kombineli çözeltiye daldırılan karideslerin esmerleşmesinden (L=38.70) fazladır.	Karides (<i>Aristeus antennatus</i>)	Büyükbenli, 2010
Biberiye 1/10 ve 1/20 (örnek/su) oranlarda 90°C'de 15 dk ekstraksiyonu ve filtrasyonu elde edilen özüt	Elma, muz, patates dilimleri bitki özütlerine daldırılarak 30 saniye bekletilip renk ölçülmüştür. 1/20 oranlı özüt elmada esmerleşmeyi engellemiştir.	Patates (<i>S. tuberosum</i>) Elma (Golden Delicious), Muz (<i>Musa ssp.</i>)	Numanoğlu ve Çelik, 2018

L=Renk ölçümünde 0 (siyah) ve 100 (beyaz) arasındaki aydınlık derecesini gösteren değer.

Tablo 9. Üzüm (*Vitis vinifera*) özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Seyreltilen olgunlaşmamış Barbera (B1, B2) ve Merlot (M1, M2) kırmızı üzüm türlerinin suyu süzülüp santrifüjlenerek hazırlanan üzüm suları	Elma dilimlerine uygulanan üzüm suları enzimatik esmerleşmeyi M1 için %79 ve M2 için %86 oranında güçlü bir şekilde inhibe etmiştir.	Elma (Golden Delicious), Armut (<i>P.communis</i>), Patates (<i>S.tuberosum</i>)	Tinello ve Lante, 2017
Suyu sıkılıp santrifüjlenip filtre edilen olgunlaşmamış kırmızı üzümün suyu	Kesilen elma dilimleri 100 mL üzüm suyuna daldırılıp, 45°C'de 18 saatlik kurumada üzüm suyu kontrole kıyasla elmaların kararmasını engellemiştir.	Elma (Golden Delicious)	Tinello vd., 2018

B1, B2: İki farklı yılda seyreltilen Barbera üzümleri 1. ve 2. yıl olarak kodlanmıştır.

M1, M2: İki farklı yılda seyreltilen Merlot üzümleri 1. ve 2. yıl olarak kodlanmıştır.

Tablo 10. Mango özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Mango kabukları 1/6 damıtık su ile homojenize edilip süzülen özütleri. Özüt çeşitleri; NMPE, CMPE, KMPE	Mango özütleri püre ile karıştırılıp 0-6 saatlik depolamada esmerleşme değerleri cv. CMPE için 22.24 (en iyi inhibitör), NMPE için 25.69, KMPE için 26.90 ve damıtık su (kontrol) 50.35 olarak, 6 saatlik depolamada patates püresinde enzimatik esmerleşme inhibisyon yüzleri CMPE için %55.82, NMPE için %48.97, KMPE %46.58'dir.	Patates (<i>S.tuberosum</i>)	Jirasuteeruk ve Theerakulkait, 2020
Nam-Dok-Mai mango çekirdekleri toz haline getirilip 50 g toz, 200 mL (62 g/kg) etanolle ekstrakte edilen özüt	1.000 mg/kg ve 5.000 mg/kg mango çekirdeği özütüne batırılan karideste esmerleşme önemli ölçüde engelenmiştir.	(<i>L.vannamei</i>)	Sai-Ut vd., 2020

NMPE: Nam-Dok-Mai mango kabuğu ekstresi

CMPE: cv. Chok-Anan mango kabuğu ekstresi

KMPE: cv. Kaew mango kabuğu ekstresi

Tablo 11. *Semizotu (Portulaca oleracea) özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Semizotunun tümü (10:1, 2 saat 2 defa) toz haline getirilerek distile suyla hazırlanan özüt	%0.00 (kontrol), %0.01, %0.05 ve %0.1 (w/w) semizotu özütüne daldırılan patatesler 5 dk sonra dilimlenerek polietilen torbalarda 8 gün depolanmış, kontrole göre özüt uygulanan patatesler depolamada daha az esmerleşmiştir. %0,05'lik özüt rengi en iyi korumuştur.	Patates (<i>S. tuberosum</i>)	Liu vd., 2019
10:1 oranlı sulu semizotu (toz) özütü 5, 10, 15 dk ultrasound uygulanan %0.00 %0.01,%0.02, %0.05 (w/w), derişimli süzölen özüt	8 günlük depolamada patates dilimlerine 10 dk ultrasaöndü semizotu özütlerinin tüm derişimleri uygulanmış ve tümünde esmerleşme gecikmiştir. %0.02 ve %0.05 derişimli özütlerde renk değişimi en azdır. Kombineli uygulamada rengi %0.02 derişim tek başına uygulanan %0.05 derişimli özütten daha iyi korumuştur.	Patates (<i>S. tuberosum</i>)	Zhu vd., 2021

Tablo 12. *Hindistan cevizi (Cocos nucifera) özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Hindistan cevizi suyu 1:1 (%50) ve 1:0 (%100) oranlarında damıtılmış su ile seyreltilmiştir.	Elma dilimleri %50, %100'lik hindistan cevizi suyuna daldırılarak 4°C'de 7 gün depolanmış, H. cevizi suyu esmerleşmeyi engellemiştir.	Gala elması	Supapvanich vd., 2018
30 sn 80°C'de pastörize edilerek 4°C'ye soğutulan uzun hindistan cevizi (Sawi Hibrid No.10) ve sarı cüce hindistan cevizi suları	+4°C'de 9 günlük depolamada elma dilimleri, su (kontrol) ve hindistan cevizi sularına daldırılarak depolanmış kontrole göre her iki hindistan cevizi türü esmerleşmeyi baskılamıştır.	Gala elması	Supapvanich vd., 2020

Tablo 13. *Nar (Punica granatum) özütüyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar*

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Donmuş nar tanelerinin havanda ezilip santriföjlenerek süzölen özütü	Nar özütü uygulanan enginar çok fazla renk değiştirmemiştir (esmerleşmemiş).	Enginar (<i>C. cardunculus</i>)	Zocca vd., 2011
Nar kabuğunun 1/10 ve 1/20 (örnek/su) oranlarda 90°C'de 15 dk ekstraksiyon ve filtrasyonuyla elde edilen özütü	Elma, muz, patates dilimleri nar özütüne daldırılıp 30 saniye bekletilip renk ölçölmüş, 1/20 oranlı nar özütünün esmerleşmeye karşı etkileri olumludur.	Patates (<i>S. tuberosum</i>) Elma (Golden Delicious), Muz(<i>Musa ssp.</i>)	Numanoğlu ve Çelik, 2018

Tablo 14. Farklı bitki özütleriyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine 2000-2019 yılları arasında yapılan çalışmalar

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Preslenerek elde edilen ışgın suyunun (ravent) süzülerek elde edilen özütü	Elma dilimleri %5, %10, %20, %40, %60 %80 ve %100 derişimli özütlere daldırılmış; %5-10 derişimli özütler 2.3-2.5 saat sonra esmerleşirken, %20-100 arasındaki özütler elmada esmerleşmeyi baskılamıştır.	Elma	Son vd., 2000
Meyan kökü etanol ile özütü veya incir yapraklarından izole edilen 3-(2,4-dihidroksifenil propiyonik asit) DPPasit	Mantar dilimlerine uygulanan meyan kökü ve DPPasit içeren incir yaprağı özütleri 2 gün depolamada mantarların karamasını engellemiştir. Meyan kökü, IC ₅₀ =0.27, DPPasit IC ₅₀ =0.18 ppm'dir.	Mantar (<i>A. bisporus</i>)	Nerya vd., 2005
Siyah fasulye (<i>Glycine max</i>) tohum kabuğundan elde edilen antosiyaninlerin metanol özütü	Fasulye özütü litchi meyvesinin 6 günlük depolanmasında kahverengileşme indeksini 4,50'den 3,28'e düşürmüştür.	Litchi meyvesi (çin ağacı)	Duan vd., 2008
Limon, portakal, nar, patlıcan, havuç, kırmızı lahana, kırmızı pancar ve kırmızı biber ile 2 g bitki 40 mL metanol ve su ile 15 dk ultrasonik ekstrakte edilip süzülen özütleri	Tüm bitkilerin metanol ve su özütleri elma küplerine 3 dk muamele edilip kurutma kağıdı ile kurulanıp 10°C %70 nemli ortamda 7 gün depolanmış; limon su/metanol ve pancar su/metanol özütleri esmerleşmeyi etkili şekilde engellemiştir.	Starking elma	Albayrak vd., 2010
Kurutulan labada (<i>Rumex crispus</i>) tohumları (517 g) %70'lik etanolde ekstrakte edilip filtre edilmiş, çözücü uzaklaştırılıp sulu çözeltiden, HE, CE, EE, BE, ME, WE elde edilmiş özütlerin liyofilize edilip dimetilsülfoksit (DMSO)'de çözülen özütleri	Elma suyuna özütler (son derişim: 0,15, 0,3 ve 0,6 mgmL ⁻¹) eklenmiştir 0, 1,5, 3 ve 6 saat beyaz ışığa maruz bırakılmış, 6 saatlik sürede 0,3 mgmL ⁻¹ 'in altındaki derişimlerde bile BE ve EE, esmerleşmeyi engellemiş, diğer özütler engelleyememiştir.	Fuji elması	Suh vd., 2011
Dondurulmuş olgun kuşburnu (<i>Rosa canina</i>) meyvelerinin çekirdekleri çıkartılıp 10 dk oda sıcaklığında distile su (bitki 1:2 su) ile esktrakte edilen özütü	Mantar ve enginar dilimleri üzerine 1mL kuşburnu veya 500 µl distile su püskürtülüp 15dk sonra dilim yüzeylerine katekol ve L-DOPA sürülerek renk ölçülmüş, kontrole göre mantar ve enginar daha az esmerleşmiş; armut suyuna 100 µl özüt karıştırıldığında daha geç esmerleşmiştir.	Enginar (<i>C.cardunculus</i>) mantar (<i>A. bisporus</i>) armut (<i>P.communis</i>)	Zocca vd., 2011
10 g elma nanesi (<i>Mentha suaveolens</i>) 100 mL distile suda homojenize edilip santrifüjlenen özüt, 30 g bitki 100 mL metanolde ekstrakte edilen özüt, 5g bitki etanol/su (80/20 v/v) karışımı ile ekstrakte edilen fenol özütü	Elma püresi, 1 mL elma nanesi su, metanol ve fenol özütleri (10 mg/mL) ile karıştırılarak 8 saatlik depolamada standartlara göre, elma püresinde rengi en iyi fenol ve metanol özütleri korumuştur. Sulu özütler esmerleşmeyi engellememiştir.	Elma (Golden Delicious)	Bichra vd., 2012

*Kabağın (<i>Cucurbita pepo</i>) ve hıyarın (<i>Cucumis sativus</i>) su, metanol ve ultra filtrasyon uygulanan özütleri	Elma suyu %1'lik özütlerle muamele edilip 24 saat depolandığında sebze (özellikle kabak) özütleri esmerleşmede güçlü inhibisyon göstermiş, metanollü kabak özütü esmerleşmeyi diğer özütlerden fazla engellemiştir. Ultrafiltrasyonlu hıyar özütünün esmerleşme engelleme indisi diğer özütlere göre daha etkili bulunmuştur.	Elma (Red Delicious)	Eissa vd., 2014
---	---	----------------------	-----------------

IC₅₀: Yüzde elli inhibisyona sebep olan inhibitör konsantrasyonu

L-DOPA: 3,4 -dihidroksifenil alenin

PW: Lahana özütü

LPW: Liyofilize edilip yeniden çözünen lahana özütü

*Kabak ve hıyar özütleri Eissa vd., 2014'ün Tablo.3'de verilen basamaklarına göre hazırlanmıştır.

Labada özütünden elde edilen; heksan (HE), kloroform (CE), etil asetat (EE), butanol (BE), metanol (ME), su (WE) özütleri.

Tablo 14.'ün devamı

(1) meyveler, sebzeler ve yağlı tohumlar, (2) otlar ve çay bitkileri, (3) tıbbi bitkiler olmak üzere üç gruba ayrılan 36 bitki %1 (w/v) derişimli sulu özütlerin seyreltilip (121°C, 15 dk) otoklavlanıp santrifüjlenen özütleri	Taze elma dilimleri özütlerle daldırılarak renk ölçülmüş; kabak çekirdeği (grup 1), ebegümeci çiçeği (grup 2) ve sardunya kökü (grup 3) özütleri esmerleşmeyi engellenmiştir.	Elma	Wessels vd., 2014
Guava pulpu (150 g) saf suda (150 mL) homojenize edilip süzülüp %100'lük özütten elde edilen %75, %50, %25 derişimli özütler	Elma ve patates püresi %75, %50, %25'lik guava özütleriyle karıştırılmış; %100'lük derişimde elma için %74.53 ve patates için %64.62 inhibisyon	Elma (Delicious Ralls Janet) Patates (<i>S. tuberosum</i>)	Thipnate ve Sukhonthara, 2015
Seyreltilen nektarinler (<i>Prunus persica</i>) kurutulup öğütülmüş 0.5 g toz 15 mL damıtılmış su ile karıştırılmış 90 sn 500, 1000, 1500W güç seviyesinde mikrodalga uygulanıp santrifüjlenerek süzülen özütler	Su, %2 AA (standart) veya 1500W'lu %2 derişimli nektarin özütü uygulanan şeftali dilimleri MAP'de 8 gün depolanmış, 2. günden sonra AA için esmerleşen yüzey alanı %1.4, nektarin özütü için %1.2'dir. Nektarin özütü esmerleşmeyi daha güçlü engellemiştir.	Şeftali (<i>Prunus persica</i> ev. Placido)	Redondo vd., 2016
Adaçayından 1/10 ve 1/20 (örnek/su) oranlarda 90°C'de 15 dk ekstraksiyon ve filtrasyonla elde edilen özüt	Elma, muz, patates dilimleri özütlerle daldırılarak 30 saniye bekletilip renk ölçülmüş, özütler elma ve patatestesmerleşmesini engellememiş, 1/20 oranlı özüt muzda esmerleşme engellenmiştir.	Patates (<i>S. tuberosum</i>), Elma (Golden Delicious), Muz(<i>Musa ssp.</i>)	Numanoğlu ve Çelik, 2018

Antep fıstığı (<i>Pistacia vera</i> cv. Ahmad Aghaei) yeşil kabuğunun kurutulup öğütülmüş 25 g tozu (katı/çözücü=1:20) ekstrakte edilip filtre edilip dondurarak kurutulmuş hali	(%0.05, %0.075, %0.1, %0.2, %0.4, %0.8 (w/v) derişimli özüt uygulanan mantarlar 10 günlük depolanmış %0.05 özütlerle esmerleşme kimyasal inhibitörlerden fazla engellenmiştir.	Mantar	Fattahifar vd., 2018
Olgunlaşan altın kivi (<i>Actinidia chinensis</i>) püresi	AA (0.5 g/L) eklenen elma suyuna %0, %10, %25, %50 (v/v) derişimli püre eklenip yüksek basınçla (20, 40, 60 MPa) homojenize edilmiş ve %25, %50 derişimlerle elma suyu daha az esmerleşmiştir.	Elma (cv. Jonagold)	Yi vd., 2018
Kurutulup öğütülmüş kaju (<i>Anacardium occidentale</i>), yaprakları (1/10 w/v) damıtılmış su ile karıştırılıp ultrasound uygulanmış filtre edilip liyofilize edilen özüt	Karidesler kaju özütüne (%0.1, 0.5 ve 1, w/v) 30 dk süreyle daldırılmış, 12 g depolamada tüm derişimlerde esmerleşme engellenmiş, %1'lik derişimle en iyi engellenme sağlanmıştır.	Pasifik beyaz karidesi (<i>L. vannamei</i>)	Sae-leaw ve Benjakul, 2019
Tartar karabuğday (<i>Fagopyrum tataricum</i>) çimleri dondurulup öğütülüp (20 g toz+400 mL) ayrı ayrı fosfat tamponu, %50 etanol ve damıtık suda ekstrakte edilen filtrelenen, dondurup kurutulmuş tekrar aynı çözücülerle hazırlanan özütleri	(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, ve 0.5 mg/mL ⁻¹) derişimli özütlerle 1:1 (w/v) karıştırılan patates püresi oda sıcaklığında 0, 2, 4, 6 saat depolanmış, kontrole göre tüm özütler esmerleşmeyi engellemiş ve en az esmerleşme fostat tamponlu buğday özütü ile sağlanmıştır.	Patates (<i>S. tuberosum</i>)	Jun vd., 2019
90 g ananasın (<i>Ananas comosus</i>) (1:1g/mL) 90 mL distile suda ekstrakte edilip santrifüjlenerek filtrelenen özütü (taze/ısıtılmış)	%1 (w/v) derişimli özütlere daldırılan tatlı patates dilimlerinin esmerleşmesini taze ananas özütü etkili biçimde engellemiştir.	Tatlı patates (<i>Ipomoea batatas</i>),	Lim vd., 2019
Kurutulup öğütülen <i>Garcinia cowa</i> Roxb. bitki yapraklarının elenerek distile suda ultrasonik ekstraksiyonu ile elde edilen özütü	Karideslerin (%0.1, %0.5 ve %1) yaprak özütüne daldırılıp 12 günlük depolamasında %1.25 sodyum metabisülfite göre %1'lik özüt esmerleşmeyi daha fazla engellemiştir.	Pasifik beyaz karidesi (<i>Litopenaeus vannamei</i>)	Shiekh vd., 2019

MPa: basınç birimidir megapascal (1 MPa \equiv 1.000.000 Pa)

MAP: Modifiye atmosferde paketeleme

AA: Askorbik asit

Tablo 15. Farklı bitki özütleriyle enzimatik esmerleşmenin engellenmesi üzerine 2020 yılında yapılan çalışmalar

Bitki özütü	Esmerleşme etkisi	Esmerleşen kaynak	Kaynaklar
Ayva çekirdeği 1/30 (çekirdek/su) 45°C’de 15 dk bekletilip, öğütülüp, saf suda çözünmüş ve sonra süzülüp kurutulmuş ve sakız	%0, %0.25, %0.5, %1 derişimli sakız özütlerine daldırılan armut dilimleri kurutulmuş, %0.25’lik özüte daldırılanlarda esmerleşme baskılanmıştır.	Armut (<i>P. communis</i>)	Alipoorfard vd., 2020
Elma (<i>Malus domestica</i>) kabuğu ve ezmesi, koca yemiş (<i>Arbutus unedo</i>) yaprakları ve dalları (1:20 m/v) metanolle ekstrakte edilip vakumlanarak kurutulmuş ve saf suda çözülerek derimişleri koca yemiş yaprak özütü için 9.5 mgmL ⁻¹ ve dal özütü için 5 mgmL ⁻¹ , elma yan ürün özütü için 16 mgmL ⁻¹ olarak ayarlanmıştır.	Armut dilimleri özütler ile muamele edilmiş ve koca yemiş yaprak özütü ile esmerleşme artarken; koca yemiş dal özütü ve elma yan ürünü özütleri ile 2-6 saatler arasında esmerleşme baskılanmıştır.	Armut meyvesi (<i>P.communis</i> L.cv “Rocha”)	Dias vd., 2020
<i>Artocarpus lacucha</i> ve <i>Artocarpus thailandicus</i> ’un kurutulup öğütülen yaprakları %80’lik etanolde ekstrakte edilip filtrelenerek, toz elde edilmiştir. Arbutin içeren tozlarının musluk suyunda çözülen %4, %7 ve %10 derişimli özütleri	Arbutin içerikli özütler ile muamele edilen muz kabuklarında UV maruziyetinde 5. gün kahverengi leke oluşumu başlamış 10. gün artmıştır. %10 arbutin içeren özüt muzda kahverengi leke oluşumunu önemli ölçüde baskılamıştır.	Muz	Kaewduangdee vd., 2020
Limon otu bitkileri, gül çiçekleri yaprak/petalleri buhar damıtma ile (distilasyon şişesinde 2 kg bitki 2 L distilat toplanıp santrifüjlenerek) hazırlanan hidrosoller	Limon otu ve gül hidrosolleri (100 mL/L ve 500 mL/L) ile muamele edilen taro dilimleri kontrole göre daha az esmerleşmiştir.	Taro bitkisi (<i>C. antiquorum</i> cv Lipu)	Xiao vd., 2020
Tarçın uçucu yağ nanoemülsiyonu (TUYN) 47 mL damıtılmış su, 1 mL Tween80, 2 mL tarçın uçucu yağı karıştırılarak hazırlan TUYN’nın yüzde 4’ü damıtılmış su ile %1 ve %2 nanoemülsiyonlara seyreltilmiş; %1, %2 ve %4 TUYN ile 5 g/L AA ilave edilip elde edilen kombine özütler	Elma suyu AA kombineli özütler ile muamele edilmiş, sadece %1, %2 ve %4 TUYN ile muamele edilen elma suyunda derişim artışıyla esmerleşme azalmış; AA kombineli TUYN uygulanan elma suyunda 48 saatlik depolama süresince esmerleşme daha güçlü engellenmiştir.	Fuji elması	Xu vd., 2020
Kurutulup toz haline getirilen 10 g <i>Phyllanthus emblica</i> Linn 50 mL %95’lik etanolde (1:5, w/v) ekstrakte edilip filtrelenen özütleri	15 dk bitki özütüyle (50 g/L) ısıtılan karidesler 3 dk süzülüp polietilen torbalarda paketlenip 28 gün soğukta depolanmış, kontrole göre 16-19. günlerde bile (%40-60) esmerleşme engellenmiştir.	Hint beyaz karidesi (<i>Fenneropenaeus indicus</i>)	Firdous vd., 2020

<i>Origanum. bilger, O. minutiflorum, O. majorana, O. onites, O. syriacum</i> subsp. bevanii, <i>O. vogelii, O. vulgare</i> subsp. hirtum türleri 10 g bitki 200 mL su (100°C), çalkalanarak filtrelenen sulu özütleri; 150 g bitki 1.500 mL sıcak distile suda hidrolize edilip elde edilen uçucu yağ ve hidrosoller	Bitki özütleri ile muamele edilen mantar dilimleri +4°C’de 5 gün depolanmıştır 5 gün sonunda mantarlarda kahverengi nokta oluşumu bitki özütleri ile engellenmemiştir.	Mantar (<i>A. bisporus</i>)	Tanhaş vd., 2020
Turp filizi, fesleğen yaprağı, buğday kepeği 1 g kuru örnek 100 mL kaynamış su içinde bekletilip soğutulup santrifüjlenerek elde edilen özütler, 100 mg mercimek protein izolatu 10 mL fosfat tamponuyla karıştırılıp 3 saat oda sıcaklığında flavourizimle sindirilip santrifüjlenen özüt	%1,%5, %10 derişimli buğday kepeği ve %0,1,% 0,5, %1 derişimli fesleğen yaprağı sulu özütleriyle muamele edilen marullarda mercimek protein özütü dışında tüm özütlerle esmerleşm baskılanmıştır. Buğday kepeği (kontrolle göre esmerleşme ~%64 azalmıştır) ve fesleğen yaprağı özütleri (en etili inhibitör) esmerleşmeyi inhibe etmiştir.	Marul	Sikora vd., 2020

TUYN: *Tarçın uçucu yağ nanoemülsiyonu*

AA: *Askorbik asit*

Materyal ve Metot

Bu derlemede meyve, sebze, mantar ve deniz ürünlerinde meydana gelen istenmeyen enzimatik esmerleşme reaksiyonlarının farklı bitki özütleriyle engellenmesi üzerine yapılmış olan çalışmalarda yer alan veriler kullanılmıştır.

Sonuç ve Tartışma

Literatürde, enzimatik esmerleşmenin farklı bitki özütleriyle kontrol edilmesi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle meyve-sebze örneklerinin esmerleşmesinin engellenmesinde kullanılan farklı bitki özütleri, özütlerin hazırlanmasında kullanılan çözücü türleri, özüt derişimleri, özütlerin taze ya da ısıtılarak kullanılmasının esmerleşme üzerine etkisine yönelik bilgiler Tablo 1-15’de özetlenmiştir.

Enzimatik esmerleşme, renkte koyulaşma, dokuda yumuşama ve kötü lezzet gelişimi gibi besleyici, işlevsel ve duyuşsal kalitenin kaybına neden olan bir süreçtir (Sikora vd., 2020). Renk değişimi, taze kesilmiş meyveler ve sebzelerde kritik bir esmerleşme göstergesidir (Liu vd., 2019). Enzimatik esmerleşme, elma, muz, üzüm, patates, marul diğer yapraklı sebzeler vb. gibi taze kesilmiş meyve ve sebzelerde önemli bir sorun teşkil etmektedir (Jirasuteeruk ve Theerakulkait, 2020). Kabuk soyma, öğütme, püre yapma, çekirdek çıkartma ve donma-çözünme gibi işleme sırasında ya da meyve ve sebzedeki bakteriyel gelişim, hasat

öncesi veya sonrası zedelenme, yaşlanma, fizyolojik yaralanmanın neden olduğu doku hasarıyla meydana gelmektedir (Iyengar ve McEvily, 1992; Patel vd., 2013). Esmerleşmenin engellenmesi, meyve sebzenin raf ömrünü uzatmak ve kalitesini arttırmak için uygun katkı maddelerinin kullanılması gerekmektedir. Gıda endüstrisinde esmerleşme önleyici ajanların geliştirilmesi, meyve ve sebze ürünlerinin kalitesinin korunması açısından kritik önem taşımaktadır. Geleneksel olarak, etkililik ve maliyet etkinliği esmerleşme önleyici maddeler geliştirmek için dikkate alınması gereken önemli faktörlerdir (Moon vd., 2020). Düşük maliyet ve çok yönlü olmaları nedeniyle kimyasal inhibitörler tercih edilmektedir (Vally vd., 2009). Bu amaçla meyve, sebzelerin askorbik asit ve türevlerine daldırılması antioksidan özelliklerinden dolayı esmerleşmeyi kontrol etmek için yaygın olarak kullanılır, ancak bu kimyasalların etkileri geçicidir ve depolama sırasında geri gelebilmektedir (Wessels vd., 2014; Supapvanich vd., 2020). Askorbik asit, dehidroaskorbik aside geri dönüşümsüz bir şekilde oksitlendiğinden, esmerleşmenin oluşmasına izin verdiği için sülfitleştirici ajanlardan daha az etkilidir (Zocca vd., 2011). Ayrıca esmerleşmeyi kontrol etmek için askorbik asite ilave olarak sodyum klorür, sitrik asit ve sülfidler gibi esmerleşme önleyici maddeler de kullanılmaktadır. Sülfidler, bu kimyasallar arasında en etkili esmerleşme inhibitörleridir. Ancak insan sağlığını olumsuz etkilemektedirler (McEvily vd., 1992; Zhu vd., 2007). Bu nedenle sentetik bileşiklerin yerini alacak doğal esmerleşme önleyici maddeleri talep edilmektedir (Jirasuteeruk ve Theerakulkait, 2020). İstenmeyen renk değişimlerini önlemek için gıda katkı maddesi olarak kullanılabilir doğal esmerleşme önleyici ajanların araştırılmasına ihtiyaç vardır (Klimczak ve Gliszczyska-Swigło, 2017). Bu amaçla yapılan çalışmalar, besin değerini artıran ve enzimatik esmerleşmeyi engelleyen doğal ürünlerden gıda katkı maddelerini belirlemeye odaklanmıştır (Lee vd., 2016). Literatürde enzimatik esmerleşmenin baskılanmasına yönelik olarak; soğan (Kim vd., 2005; Lee vd., 2016; Lim vd., 2019; Phaiphon vd., 2019; Bernas ve Jaworska, 2020; Tinello vd., 2020) ananas (Lim vd., 2019), semizotu (Liu vd., 2019; Zhu vd., 2021), hindistan cevizi (Supapvanich vd., 2018; Supapvanich vd., 2020), kekik (Tanhaş vd., 2020), fesleğen (Sikora vd., 2020), kuş burnu (Zocca vd., 2011), mango (Jirasuteeruk ve Theerakulkait, 2020), yeşil çay (Büyükbenli, 2010; Klimczak ve Gliszczyska-Swigło, 2017; Firdous vd., 2020), nar (Zocca vd., 2011), buğday çimi (Jun vd., 2019), üzüm (Tinello ve Lante, 2017; Tinello vd., 2018), mantar (Jang vd., 2002; Eissa vd., 2014) vb. gibi meyve sebzelerden elde edilen bitkisel özütlerden yararlanılmıştır. Bu doğal ajanlar, sekonder metabolitlerin ve antioksidanların yüksek içerikleri nedeniyle indirgeyici ajanlar olarak hizmet edebilmektedir (Supapvanich vd., 2020). Taze kesilmiş elmaların esmerleşmesinin engellenmesinde kullanılan aromatik genç hindistan

cevizi suyunun (Supapvanich vd., 2018) yaklaşık %3-7 oranında şeker, yüksek potasyum, östrojen benzeri bileşikler, askorbik asit, kateşin ve salisilik asit gibi fenolik bileşikler içerdiği belirtilmiştir (Supapvanich vd., 2020). Benzer olarak semizotu özütünde otuz polifenol ve elli altı alkaloid tespit edilmiştir. Fenollerin yaşlanma karşıtı, antikanser, antidiyabetik, antiinflamatuvar, antibakteriyel, antiviral, nöroprotektif ve kardiyoprotektif özellikler gibi sağlığı geliştirici etkileri olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, ucuz bir doğal kaynak olan semizotu özütünün içerdiği polifenol ve alkaloidler nedeniyle taze kesilmiş patates dilimleri için etkili bir esmerleşme önleyici madde olduğu, patatesin sadece görünüş ve beslenme kalitesini iyileştirilmesinde değil, aynı zamanda insan sağlığı için de faydalı olduğu rapor edilmiştir (Liu vd., 2019). Enzimatik esmerleşmeyi azaltmak için kullanılan bitki özütlerinin karışım halinde olduğu bu nedenle, enzim inhibisyonundan hangi bileşenlerin sorumlu olduğunu belirlemek için ek çalışmalar yapıldığı bildirilmiştir. Fenolik bileşiklerin esas olarak enzimlerin aktivitesinin engellenmesinden sorumlu olduğu gösterilmiştir. Aynı çalışmada marulun enzimatik esmerleşmesinin engellenmesinde kullanılan fesleğen özütünde belirlenen ana fenoliklerin, rosmarinik asit ve sülfon türevi olduğu, önemli miktarlarda kuersetin glukozidlerinin bu özütte bulunduğu da tespit edilmiştir. Buğday kepeği özütünde ise sadece apigenin türevlerinin olduğu belirlenmiştir (Sikora vd., 2020).

Bitkisel özütler için kullanılan soğanın, antosiyaninler, kaempferol, kersetin, isorhamnetin ve alkil sistein sülfoksitler gibi çeşitli fonksiyonel bileşikler içerdiğinden sağlıklı bir gıda olarak sayısız fayda sağladığı belirtilmiştir. Soğan özütlerinin PPO aktivitesini inhibe ederek patatesin enzimatik esmerleşmesini baskıladığı bildirilmiştir (Moon vd., 2020). Soğan ilavesinin elma suyunun esmerleşme, besin değeri ve özellikle antioksidan özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Soğan ilave edilmiş taze elma suyunun, flavonoid konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik olmaksızın, azalmış esmerleşme ve artmış toplam fenolik bileşik içeriği, toplam çözünür katı, radikal temizleme kapasiteleri, bakır şelatlama ve ferrik indirgeme aktiviteleri sergilediği belirlenmiştir (Lee vd., 2016; Moon vd., 2020). Barbera ve Merlot asmalarının salkım seyreltilmesi sırasında toplanmış olgunlaşmamış üzümün antioksidan ve esmerleşme engelleyici özellikleri değerlendirilmiştir. Merlot üzümünün güçlü antioksidan, ferrik indirgeme ve esmerleşme önleme yeteneği sergilediği belirtilmiştir (Tinello ve Lante, 2017). Olgunlaşmamış üzümün faydalı etkilerinin muhtemelen flavanol (kateşin, epikateşin, epigallokateşin ve gallat) ve fenolik asit (kafeik, klorojenik ve gallik asitler) içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Moon vd., 2020).

Diğer taraftan ısıtılmış ananas suyu (Lim vd., 2019), ısıtılmış soğan özütü (Kim vd., 2005), mikrodalgada 90 saniye ısıtılan nektarin özütü (Redondo vd., 2016) vb. ısıtmanın enzimatik esmerleşme üzerine etkisini ölçmek için kullanılmıştır. Taze ve kaynatılmış soğan özütü ile yapılan çalışmada özütler armut ve armut suyunda meydana gelen enzimatik esmerleşmenin inhibe edilmesi için kullanılmıştır. Isıtılmış soğan suyunun esmerleşmeyi engellemede daha etkili olduğu görülmüştür. Bu çalışmada Maillard reaksiyon ürünlerinin PPO inhibitörleri olduğu ve soğan ekstraktının ısıtılmasıyla inhibitör etkisinin artmasının ısıtma sırasında üretilen Maillard reaksiyon ürünleri ile sinerji etkisine bağlı olabileceği bildirilmiştir (Kim vd., 2005).

İncelenen çalışmalardan semizotu özütü (Liu vd., 2019; Zhu vd., 2021), fesleğen ve buğday kepeği özütü (Sikora vd., 2020), ayva sakızı (Alipoorfard vd., 2020), kivi püresi (Yi vd., 2018), hindistan cevizi suyu (Supapvanich vd., 2018), sedir özütü (Zeng vd., 2011) vb. gibi çalışmalarda kullanılan özütlerin farklı derişimlerinin enzimatik esmerleşme üzerine etkisi araştırılmıştır. *In vivo* yapılan bir çalışmada 40, 60, 80 ve 100 mg/mL'lik derişimlerde ısıtılmış soğan özütlerinin uygulanmasının, armut suyunun esmerleşmesinin engellenmesini büyük ölçüde arttırdığı bulunmuştur. Soğan özütü derişimi arttıkça, esmerleşme süresinin uzadığı ve esmerleşme derecesinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır (Kim vd., 2005). Elma suyuna, 1, 2, 3 gL⁻¹ olmak üzere üç farklı derişimli yeşil çay özütü ilave edildiğinde, yeşil çay özütlerinin derişime bağlı olarak PPO aktivitesini önemli ölçüde engellediği belirlenmiştir (Klimczak ve Gliszczynska-Swigło, 2017).

Ayrıca yapılan çalışmalarda özütleri hazırlamada kullanılan özütleme (ekstraksiyon) yöntemi ve çözücü etkisinin de esmerleşmeyi engellemede etkili olduğu görülmüştür. Biber, oyster mantarı, hıyar ve kabak örneklerinin özütlenmesi için su, metanol gibi çözücüler ve ultrafiltrasyon yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan özütlerle elma suyunun esmerleşmesinin engellenmesinde değişik sonuçlar elde edilmiştir. Biber için su özütü, kabak için metanol özütü, hıyar ve mantar için ultrafiltrasyon yöntemiyle hazırlanan özütlerin enzimatik esmerleşmeyi engellemede daha başarılı olduğu bulunmuştur (Eissa vd., 2014).

Literatürde bitkisel özütlerin hazırlanmasında; soğan kabuğu (Bernaś ve Jaworska, 2020) buğday kepeği (Sikora vd., 2020), pirinç kepeği (Legcharoen vd., 2020), koca yemiş dalları ve elma yan ürünleri (Dias vd., 2020.), ayva çekirdekleri (Alipoorfard vd., 2020), mango çekirdekleri (Sai-Ut vd., 2020), antep fıstığı yeşil kabuğu (Fattahifar vd., 2018) gibi gıda ve tarım sektörü yan ürünlerinden yararlanılarak doğal inhibitör maddeler geliştirilmeye çalışıldığı görülmüştür. İncelenen bazı çalışmalarda, özüt elde etmek için Barbera ve Merlot asma salkımlarının seyretilmesi sırasında

toplanmış olgunlaşmamış üzümler (Tinelleo ve Lante, 2017) ve seyreltme sırasında toplanan nektarinler (Redondo vd., 2016) kullanılmıştır. Bu ürünlerin seyreltme sonrasında terkedilmesinin önüne geçmek için özüt hazırlamada değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Meyve, sebze işleme endüstrisi yan ürünlerinden elde edilen bu maddelerin gıda endüstrisinde kullanılacak doğal biyoaktif bileşiklerin kaynağı olmasının yanısıra yüksek katmadegerli ürünler olarak kazanç sağlamak (Redondo vd., 2016), çevre için talep edilen daha iyi yiyeceklerin (Moon vd., 2020) temin edilmesi yönünden destek sağlamak için önemli olabilecektir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalarda meyve, sebze, mantar ve deniz ürünlerinde meydana gelen istenmeyen enzimatik esmerleşmenin kontrol edilerek besin değeri ve lezzetin korunmasını sağlayacak, ekonomik kayıpların önüne geçilebilecek çok sayıda ucuz, çevre dostu doğal inhibitör madde bulunmaktadır. Bu maddeler değişen biyolojik içerikler, ısıtma-soğutma, çözücü ve özütleme yöntemi, derişim değişikliğine bağılı olarak enzimatik esmerleşmeyi kontrol etmektedir. Özetlenen bu çalışmalarda, insan sağlığı için güvenli olan, bitkisel kaynaklı maddelerden elde edilen özütlerin birçoğı tarafından enzimatik esmerleşmenin etkili bir şekilde engellendiğı görülmektedir. Meyve ve sebzelerde meydana gelen esmerleşmenin önlenmesi, gıda endüstrisinde gıda pazarlanabilirliğini artırmak için uygun ve kabul edilebilir inhibitörlerin kullanılması oldukça önemlidir. İleride yapılacak çalışmalarda enzimatik esmerleşme karşıtı inhibitörlerin başka bitkilerden de izole edilebileceğı, doğal esmerleşme karşıtı gıda katkı maddelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmaların yürütülebileceğı ve insan sağlığı için dezavantajları bulunan kimyasal katkı maddelerine yeni alternatifler sunacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- ALBAYRAK, M.N., BEYDAG, B.S., ESEN, M., BEDİR, E. (2010), Elma Kararması Modeli Üzerinden Yeni Tirozinaz İnhibitörleri İçeren Bitkilerin Keşfedilmesi, *Tübitak Ortaöğretim-Lise Projeleri*, İzmir: Özel Ege Lisesi.
- ALIPOORFARD, F., JOUKI, M., TAVAKOLIPOUR, H. (2020), Application of Sodium Chloride And Quince Seed Gum Pretreatments to Prevent Enzymatic Browning, Loss of Texture and Antioxidant Activity of Freeze Dried Pear Slices, *J Food Sci Technol*, 57(9):3165–3175.
- ALTUNKAYA, A., GOKMEN, V. (2009), Effect of Various Anti-browning Agents on Phenolic Compounds Profile of Fresh Lettuce (*L. sativa*), *Food Chemistry*, 117; 122–126.
- BERNAŚ, E., JAWORSKA, G. (2020), Onion Juice and Extracts for the Inhibition of Enzymatic Browning Mechanisms in Frozen *Agaricus Bisporus* Mushrooms, *J Sci Food Agric*.
- BICHA, M., EL MODAFAR, C., EL BOUSTANI, E., BENKHALTI, F. (2012), Antioxidant and Anti-browning Activities of Mentha Suaveolens Extracts Madiha, *African Journal of Biotechnology*, 11(35), 8722-8729.
- BUSTOS, M.C., MAZZOBRE, M.F. ,BUERA, M.P. (2015), Stabilization of Refrigerated Avocado Pulp: Effect of *Allium* and *Brassica* Extracts on Enzymatic Browning, *LWT-Food Science and Technology*, 61, 89-97.
- BUYUKBENLI, H.A. (2010), *Bazı Bitki Ekstraktlarının Karideslerde Kararma Ve Kalite Değişimleri Üzerine Etkileri*, T.C. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Aralık.
- DIAS, C.M.A., FONSECA, A.M.A., AMARO, A.L., VILAS-BOAS, A.A., OLIVEIRA, A., SANTOS, S.A.O., SILVESTRE, A.J.D., ROCHA, S.M., ISIDORO, N., PINTADO, M. (2020), Natural-Based Antioxidant Extracts as Potential Mitigators of Fruit Browning, *Antioxidants*, 9, 715.
- DOGAN, S., SALMAN, U. (2007), Partial Characterization of Lettuce (*Lactuca Sativa* L.) Polyphenol Oxidase, *Eur Food Res Technol*; 226:93–103.
- DUAN, X., SU, X., SHI, J., YOU, Y., ZHAO, M., LI, Y., WANG Y., JIANG. Y. (2008), Inhibitory Effect of Anthocyanin Extract from Seed Coat of Black Bean on Pericarp Browning and Lipid Peroxidation of Litchi Fruit During Storage, *Journal of Food Biochemistry*, 32, 415–430.
- EISSA, H.A., MOSTAFA, B.M., BAREH, G.F., SHOUK, A.A. (2014), Effect of Extraction Method of Some Natural Extracts on Enzymatic Browning of Apple Juice, *International Journal of Food And Nutritional Sciences*, 3 (6), 54–62.
- FATTAHIFAR, E., BARZEGAR, M., AHMADI GAVLIGHI, H., SAHARI, M.A. (2018). Evaluation of the Inhibitory Effect of Pistachio (*Pistacia vera* L.)

Green Hull Aqueous Extract on Mushroom Tyrosinase Activity and its Application as a Button Mushroom Postharvest Anti-Browning Agent, *Postharvest Biology and Technology*, 145; 157–165.

- FIRDOUS, A., RING, E., ELUMALAI, P. (2020), Effects of Green Tea and Amla Extracts on Quality and Melanosis of Indian White Prawn (*Fenneropenaeus indicus*, Milne Edwards, 1837) during chilled storage, *Aquaculture and Fisheries* <https://doi.org/10.1016/j.aaf.2020.09.003>.
- IYENGAR, R., MCEVILY, A.J. (1992), Anti-browning Agents: Alternatives to the Use of Sulfites in Foods, *Trends in Food Science & Technology*, [Vol. 3].
- JANG, M.S., SANADA, A., USHIO, H., TANAKA, M., OHSHI, T. (2002), Inhibitory Effects of ‘Enokitake’ Mushroom Extracts on Polyphenol Oxidase and Prevention of Apple Browning, *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, 35(8), 697–702.
- JIRASUTEERUK, C., THEERAKULKAIT, C. (2020), Inhibitory Effect of Different Varieties of Mango Peel Extract on Enzymatic Browning in Potato Purée, *Agr. Nat. Resour.* 54; 217–222.
- JUKANTI, A. (2017), *Polyphenol Oxidases (PPOs) in Plants*, Springer, 978-981-10-5747-2. DOI 10.1007/978-981-10-5747-2
- JUN, L., HUI, W., YANG, L., TANG-FEN, M., JIANG, X., SHENG-LING, H., HUI, L. (2019), Inhibitory Effect of Tartary Buckwheat Seedling Extracts and Associated Flavonoid Compounds on the Polyphenol Oxidase Activity in Potatoes (*Solanum tuberosum* L.), *Journal of Integrative Agriculture*, 18(9): 2173–2182.
- KAEDUANGDEE, S., CHAVEERACH, A., TANEE, T., SIRIPIYASING, P., SUDMOON, R. (2020), Effect of Dried Ethanol Extract of Arbutin-Containing Leaves from *Artocarpus* on Tyrosinase Inhibition and Postharvest Preservation, *ScienceAsia* 46: 420–428.
- KIM, M.J., KIM, C.Y., PARK, I. (2005), Prevention of Enzymatic Browning of Pear by Onion Extract, *Food Chemistry*, 89, 181–184.
- KLIMCZAK, I., GLISZCZYŃSKA-SWIGŁO, A. (2017), Green Tea Extract as an Anti-browning Agent for Cloudy Apple Juice, *J. Sci. Food Agric.*, 97(5), 1420–1426. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7880>
- LEE, B., SEO, J.D., RHEE, J.K., KIM, C.Y. (2016), Heated Apple Juice Supplemented with Onion has Greatly Improved Nutritional Quality and Browning Index, *Food Chemistry*, 201, 315–319.
- LEGCHAROEN, T., KUBGLOMSONG, S., THEERAKULKAIT, C. (2020), Inhibitory Effect of Rice Bran Protein and its Fractions on Enzymatic Browning in Potato Purée, *Agr. Nat. Resour.* 54; 301–308.

- LIM, W.Y., WONG, C.W., CHEUN, C.F. (2019), Inhibition of Enzymatic Browning in Sweet Potato (*Ipomoea batatas* (L.)) with Chemical and Natural Anti-browning Agents, *J Food Process Preserv.*;43:e14195.
- LIU, X., YANG, Q., LU, Y., LI, Y., LI, T., ZHOU, B., QIAO, L. (2019), Effect of Purslane (*Portulaca oleracea* L.) Extract on Anti-browning of Freshcut Potato Slices During Storage, *Food Chemistry*, 283, 445–453.
- LOIZZO, M.R., TUNDIS, R., MENICHINI, F. (2012), Natural and Synthetic Tyrosinase Inhibitors as Antibrowning Agents: An Update, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol.11. doi: 10.1111/j.1541-4337.2012.00191.x
- MATHEIS, G. (1983), Enzymatic Browning of Foods, *Z Lebensm Unters Forsch*;176:454-462.
- MCEVILY, A.J., IYENGAR, R.W., OTWELL, S. (1992), Inhibition of Enzymatic Browning in Foods and Beverages, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32(3):253-273.
- MOON, K.M., KWON, E.B., LEE, B., KIM, C.Y. (2020), Recent Trends in Controlling the Enzymatic Browning of Fruit and Vegetable Products, *Molecules*, 25, 2754. doi:10.3390/molecules25122754
- NERYA, O., BEN-ARIE, R., DANAI, O., TAMIR, S., VAYA, J. (2005), Inhibition of Mushroom Browning. Proceedings of the 5th International Postharvest Symposium, Vols 1-3, Acta Horticulturae, 682, 1885-1888, DOI: 10.17660/ActaHortic.2005.682.253.
- NUMANOGLU, E.N., ÇELİK, A.G. (2018), Antioksidanların Enzimatik Esmerleşme Üzerine Etkileri, *Bilim Armonisi*, Cilt: 1, Sayı: 1, (3-9).
- PATEL, K.N., MODI, R.B., PATEL, H.G., APARNATHI, K.D. (2013), Browning, its Chemistry and Implications in Dairy Products: A Review, *Indo-Am. J. Agric. & Vet. Sci.*, Vol. 1, No. 1.
- PHAIPHAN, A., PANICHAKOOL, P., JINAWAN, S., PENJUMRAS, P. (2019), Effects of Heat and Shallot (*Allium ascalonicum* L.) Supplementation on Nutritional Quality and Enzymatic Browning of Apple Juice, *J. Food Sci. Technol.* 56(9), 4121–4128.
- REDONDO, D., VENTURINI, M.E., ORIA, R., ARIAS, E. (2016), Inhibitory Effect of Microwaved Thinned Nectarine Extracts on Polyphenol Oxidase Activity, *Food Chemistry*, 197, 603–610.
- SAE-LEAW, T., BENJAKUL, S. (2019), Prevention of Quality Loss and Melanosis of Pacific White Shrimp by Cashew Leaf Extracts, *Food Control*, 95; 257–266.
- SAI-UT, S., NOKNOI, N., NAKJAI, N. (2020), Effect of Mango Seed Kernel Extract on Polyphenol Oxidase Inhibition and Shelf Life of Shrimp During Iced Storage, *Agr. Nat. Resour.* 54; 641–648.

- SALMAN, U. (2006), *Lactuca Sativa L.*'den Elde Edilen Polifenoloksidadın Kısmi Karakterizasyonu, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- SHIEKH, K.A., BENJAKUL, S., SAE-LEAW, T. (2019), Effect of Chamuang (*Garcinia cowa* Roxb.) Leaf Extract on Inhibition of Melanosis and Quality Changes of Pacific White Shrimp During Refrigerated, *Food Chemistry* 270; 554–561.
- SIKORA, M., ZŁOTEK, U., SWIECA, M. (2020), Effect of Basil Leaves and Wheat Bran Water Extracts on Enzymatic Browning of Shredded Storage Iceberg Lettuce, *International Journal of Food Science and Technology*, 55, 1318–1325.
- SON, S.M., MOON, K.D., LEE, C.Y. (2000), Rhubarb Juice as a Natural Antibrowning Agent, *Journal of Food Science*, Vol. 65, No. 7.
- SOYSAL, C. (2009), Effects of Green Tea Extract on “Golden Delicious” Apple Polyphenoloxidase and its Browning, *Journal of Food Biochemistry*, 33,134–148.
- SUH, H.J., PARK, S., PARK, S. (2011), Inhibition of Browning on Fresh Apple Juices by Natural Phytochemicals from *Rumex crispus* L. Seed, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 54(4), 524-530.
- SUKHONTHARA, S., KAEWKA, K., THEERAKULKAÏT, C. (2016), Inhibitory effect of rice bran extracts and its phenolic compounds on polyphenol oxidase activity and browning in potato and apple puree, *Food Chemistry* 190, 922–927.
- SUPAPVANICH, S., ANARTNET, D., KRUNGPREE, C. (2018), Efficiency of Coconut Water Immersion Inhibiting Browning Incidence on Cutsurface of Fresh-cut ‘Gala’ Apples During Storage, In: Matec Web Of Conferences. vol 192, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201819203004>
- SUPAPVANICH, S., YIMPONG, A., SRISUWANWICHAN, J. (2020), Browning Inhibition on Fresh-cut Apple by the Immersion of Liquid Endosperm from Mature Coconuts, *J Food Sci Technol*, 57(12):4424–4431.
- TANHAS, E., MARTIN, E., KORUCU. E.N., DIRMENCI, T. (2020), Effect of Aqueous Extract, Hydrosol, and Essential Oil forms of Some Endemic *Origanum L. (Lamiaceae)* Taxa on Polyphenol Oxidase Activity in Fresh-cut Mushroom Samples, *J. Food Process Preserv.* 44:e14726.
- THIPNATE, P., SUKHONTHARA, S. (2015), Control of Enzymatic Browning in Apple and Potato Purees by Using Guava Extract, *Silpakorn U Science & Tech J* Vol.9(2).
- TINELLO, F., LANTE, A. (2017), Evaluation of Antibrowning and Antioxidant Activities in Unripe Grapes Recovered During Bunch Thinning, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 23, 33–41.

- TINELLO, F., MIHAYLOVA, D., LANTE, A. (2020), Valorization of Onion Extracts as Anti-browning Agents, *Food Science and Applied Biotechnology*, 3(1), 16-21.
- TINELLO, F., MIHAYLOVA, D., LANTE, A. (2018), Effect of Dipping Pretreatment with Unripe Grape Juice on Dried “Golden Delicious” Apple Slices, *Food and Bioprocess Technology*, 11(12), 2275–2285.
- UNAL, U.M., SENNER, A. (2016), Two-year Comparison of the Biochemical Properties of Polyphenol Oxidase from Turkish Alyanak Apricot (*Prunus armenica* L.), *Food Chemistry*, 190; 741–747.
- VALLY, H., MISSO, N.L.A., MADAN, V. (2009), Clinical Effects of Sulphite Additives, *Clinical and Experimental Allergy*, 39(11), 1643–1651. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2222.2009.03362.x>
- WESSELS, B., DAMM, S., KUNZ, B., SCHULZE-KAYSERS, N. (2014), Effect of Selected Plant Extracts on the Inhibition of Enzymatic Browning in Fresh-cut Apple, *Journal of Applied Botany and Food Quality*, 87, 16–23.
- XIAO, Y., HE, J., JIAN ZENG, J., YUAN, X., ZHANG, Z., WANG, B. (2020), Application of Citronella and Rose Hydrosols Reduced Enzymatic Browning of Fresh-cut Taro, *J Food Biochem.*,44:e13283.
- XU, H., ZHANG, X., KARANGWA, E., XIA, S. (2017), Correlating Enzymatic Browning Inhibition and Antioxidant Ability of Maillard Reaction Products Derived from Different Amino Acids, *J. Sci Food Agric*; 97: 4210–4218.
- XU, J., ZHOU, L., MIAO, J., WENZHI YU, W., ZOU, L., ZHOU, W., LIU, C. LIU, W. (2020), Effect of Cinnamon Essential Oil Nanoemulsion Combined with Ascorbic Acid on Enzymatic Browning of Cloudy Apple Juice, *Food and Bioprocess Technology*; 13:860–870.
- YAMADA, Y., TANI, Y., OHTSUJI, K., NAKAMURA, I. (1994), Appearance of Black Spots on Frozen Pie Sheet and its Prevention, *Journal of The Japanese Society for Food Science and Technology-Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 41(1), 17-24.
- YI, J. J., KEBEDE, B., KRISTIANI, K., GRAUWET, T., VAN LOEY, A., HENDRICKX, M. (2018), Minimizing Quality Changes of Cloudy Apple Juice: the Use of Kiwifruit Puree and High Pressure Homogenization, *Food Chemistry*, 249, 202–212.
- YU, Z. L., ZHANG Z., ZENG, W.C. (2014), Investigation of Antibrowning Activity of Pine Needle (*Cedrus deodara*) Extract with Fresh-cut Apple Slice Model and Identification of the Primary Active Components, *Eur Food Res Technol*, 239:669–678
- ZENG, W.C., JIA, L.R., ZHANG, Y., CEN, J.Q. CHEN, X., GAO, H., FENG, S., HUANG, Y.N. (2011), Antibrowning and Antimicrobial Activities of the Water-Soluble Extract from Pine Needles of *Cedrus deodara*, *Journal of Food Science*, Vol. 76, Nr. 2.

- ZHU, Y., DU, X., ZHENG, J., WANG, T., YOU, X., LIU, H., LIU, X. (2021), The Effect of Ultrasonic on Reducing Anti-browning Minimum Effective Concentration of Purslane Extract on Fresh-cut Potato Slices During Storage, *Food Chemistry*, 343; 128401.
- ZHU, Y., PAN, Z., MCHUGH, T.H. (2007), Effect of Dipping Treatments on Color Stabilization and Texture of Apple Cubes for Infrared Dry-blanching Process, *J. Food Process. Pres.* 31: 632–648
- ZOCCA, F., LOMOLINO, G., LANTE, A. (2010), Antibrowning Potential of *Brassicaceae* Processing Water, *Bioresource Technology*, 101; 3791–3795.
- ZOCCA, F., LOMOLINO, G., LANTE, A. (2011), Dog Rose and Pomegranate Extracts as Agents to Control Enzymatic Browning, *Food Research International*, 44(4), 957–963.