

İĞDIR ÜNİVERSİTESİ

**FBEDJIST**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ  
JOURNAL OF THE INSTITUTE OF  
SCIENCE AND TECHNOLOGY



**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ**

**ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

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

[www.igdir.edu.tr](http://www.igdir.edu.tr)



## İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)

*Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)*

*(Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal)*

**Basılı ISSN** 2146-0574

**Elektronik ISSN** 2536-4618

### **Veri Tabanı / Indexed by**

TR Dizin, EBSCO, ROAD, Open Access Library (oalib), COSMOS IF, Sobiad, Google Scholar, Türkiye Atıf Dizini, International Institute of Organized Researches, Sindex, CrossRef, Eurasian Scientific Journal Index

### **Sahibi / Owner**

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA

Rektör / Rector

### **Sorumlu Müdür / Director**

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü / Director of the Inst. of Sci. and Technology

### **Baş Editör / Editor in Chief**

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL

### **Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Doç. Dr. Bilal KESKİN / Assoc. Prof. Dr. Bilal KESKİN

Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY / Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY

Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYIĞIT / Assist. Prof. Dr. Adem KOÇYIĞIT

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

### **Yayın Komisyonu / Publication Committee**

Dr. Öğr. Üyesi Gökçe DİLEK KÜÇÜK / Assist. Prof. Dr. Gökçe DİLEK KÜÇÜK

Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ / Assist. Prof. Dr. Tuba GENÇ KESİMCİ

Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER / Assist. Prof. Dr. Uğur GÜLLER

Dr. Öğr. Üyesi Yakup Erdal ERTÜRK / Assist. Prof. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK

### **Tasarım / Design**

Hangar Marka İletişim Reklam Hizmetleri Yayıncılık Ltd. Şti.

Konur Sokak No: 57/4 Kızılay, Ankara - Türkiye

Tel / Phone : +90 312 425 07 34

Faks / Fax : +90 312 425 07 36

www.hangarreklam.com.tr



## ULUSAL EDITÖRLER KURULU

### NATIONAL EDITORIAL BOARD

- Doç. Dr. Mikdat ŞİMŞEK, Bahçe Bitkileri Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye
- Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mucahit PEHLUVAN, Bahçe Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Bitki Koruma Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Celalettin GÖZÜAÇIK, Bitki Koruma Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Bitki Koruma Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biyoloji Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Emel DİRİZ, Biyoloji Kahramanmaraş Sütlü İmam Üniversitesi, K.Maraş, Türkiye
- Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biyosistem Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Doç. Dr. Sefa ALTİKAT, Biyosistem, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Aysun ALTİKAT, Çevre Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-Elektronik Müh. Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Elektrik-Elektronik Müh. Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İkrım ORAK, Fizik Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Gıda Mühendisliği Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Gıda Mühendisliği Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Gıda Mühendisliği Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Doç. Dr. İlker KAZAZ, İnşaat Mühendisliği, Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Müh., Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TURHAN IRAK, Kimya, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Kimya Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye
- Prof. Dr. Ömer GÜNDOĞDU, Makine Mühendisliği, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç. Dr. Faruk YEŞİLDAL, Makine Müh. İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Müh. Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gökçe DİLEK KÜÇÜK, Matematik Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Matematik Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

## DİL EDITÖRLERİ

### LANGUAGE CONSULTANTS

- Okutman Didem ERDEL, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

## BU SAYININ HAKEM LİSTESİ

### REFEREE LIST IN THIS NUMBER

- Prof. Dr. Nihat DENEK, Zootekni Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye
- Prof. Dr. Hasan Hüseyin ÖZTÜRK, Tarım Makineleri Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye
- Prof. Dr. Ercan ÇELİK, Matematik Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Prof. Dr. Hasan YILMAZ, Peyzaj Mimarlığı Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Orman Endüstri Mühendisliği, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Doç. Dr. Ahmet Tuğrul POLAT, Peyzaj Mimarlığı, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

Doç. Dr. Murat ZENGİN, Peyzaj Mimarlığı Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye

Prof. Dr. Deniz ÇOBAN, Su Ürünleri Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İlnur MERİÇ, Su Ürünleri Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Prof. Dr. Füsün ERDEN, Tarım Ekonomisi Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Prof. Dr. Kamil HALILOĞLU, Tarla Bitkileri Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Bilal KESKİN, Tarla Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Tarla Bitkileri Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Adem GÜNEŞ, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Prof. Dr. Sulhattin YAŞAR, Zootekni Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi İsa YILMAZ, Zootekni, Iğdır Üniversitesi Iğdır, Türkiye

## ULUSLARARASI EDITÖRLER KURULU

### INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

- Prof. Dr. Muhammad HANIF, Mathematic Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan
- Prof. Dr. Muhammad SARWAR, Animal Science University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
- Prof. Dr. Tan YANWEN, Economics South China Agricultural University, Guangzhou, China
- Prof. Dr. Abdul WAHID, Department of Botany University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
- Prof. Dr. Zafar IQBAL, Veterinary Science University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
- Prof. Dr. Khalid JAVED, Dep. of Livestock Prod. University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan
- Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, Forestry, Beijing Forestry University, China
- Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, Chemistry, Neft Kimya Prosesleri İnstitutu, Azərbaycan
- Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, Food Science and Technology Free University of Bozen, Bolzano, Italy
- Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition, Czech University of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic
- Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, Dep. of Bus. Admin. Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
- Dr. Abdul WAHEED, Animal Science Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan
- Dr. Snezana ANDJELKOVIC, Forage Crops Institute for Forage Crops(IFC), Krusevac, Republic of Serbia
- Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB University of Balochistan, Balochistan, Pakistan
- Dr. Naveen KUMAR, Horticulture University of Florida, Florida, USA

Uzm. Handan YILDIZ, Milli Eğitim Müdürlüğü, Iğdır, Türkiye

Uzm. Talha YILDIZ, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

Prof. Dr. Mikdat ŞİMŞEK, Bahçe Bitkileri Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Prof. Dr. Davut KARAASLAN, Tarla Bitkileri Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye

Prof. Dr. Handan Uysal, Fen Fakültesi - Biyoloji Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Serkan SELLİ, Gıda Mühendisliği Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye

Prof. Dr. Bahar Bilgin SÖKMEN, Kimya ve Kimya Mühendisliği Giresun Üniversitesi, Giresun, Türkiye

- Prof. Dr. Fahri YAVUZ, Tarım Ekonomisi  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Prof. Dr. Yahya DOĞU, Makine Mühendisliği  
Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, Türkiye
- Prof. Dr. Mehmet Demir KAYA, Tarla Bitkileri  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
- Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Gıda Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Prof. Dr. Abdullah KELKİT, Peyzaj Mimarlığı  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye
- Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ, Kimya  
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye
- Prof. Dr. Yusuf ATALAY, Fizik  
Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye
- Doç. Dr. Arif AYAR, Sağlık Hizmetleri MYO  
Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye
- Doç. Dr. Emine İKİKAT TÜMER, Tarım Ekonomisi  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye
- Doç. Dr. Yakup KOLCUOĞLU, Kimya  
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye
- Doç. Dr. İsmail Solmuş, Makine Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç. Dr. Ömer ÖZYURT, Makine Mühendisliği  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Doç. Dr. Zeynel DALKILIÇ, Bahçe Bitkileri  
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye
- Doç. Dr. Özkan AKSAKAL Fen Fakültesi, Biyoloji, Moleküler Biyoloji  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç. Dr. Meryem Şengül KÖSEOĞLU Fen Fakültesi, Biyoloji, Moleküler  
Biyoloji  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç. Dr. Mustafa BOĞA, Bor MYO, Gıda İşleme  
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye
- Doç. Dr. Fatih YILDIZ, Makine Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç. Dr. Fatma MUTLU, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi  
İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye
- Doç. Dr. Sibel DAY, Tarla Bitkileri  
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Doç. Dr. Selçuk Kürşat İŞLEYEN, Endüstri Mühendisliği  
Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Doç. Dr. Gökhan ŞAHİN, Elektrik Elektronik Mühendisliği  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Alkan ÖZKAN Matematik-Bilgisayar  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi. Fatma EKMEKYAPAR TORUN, Çevre Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Dilek KÜÇÜK, Matematik- Bilgisayar  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Kimya  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Namık KILINÇ, Sağlık Hizmetleri MYO  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Hilal MEDETALİBEYOĞLU, Kimya  
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Nuri ATALAR, Kimya  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Bedrettin SAVAŞ, Kimya  
Kafkas Üniversitesi, Kars MYO, Kars, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Melehat GÖKTAŞ, Kimya  
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Özgür DOĞRU, Geomatik Mühendisliği  
İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi. Ahmet ATALAY, İnşaat Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Kimya  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Harun ÖZER, Bahçe Bitkileri  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye
- Doç. Dr. Alime ÇITAK, Kimya Mühendisliği  
Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Salih NAS, Çevre Mühendisliği  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TURHAN IRAK, Çevre Mühendisliği  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İsmail ÜLGER, Zootekni  
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Gıda Mühendisliği  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Sait TAŞ, Fen Fakültesi, Matematik  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Abdullah ÇAĞMAN Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik  
Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mubin KOYUNCU, Gıda Mühendisliği  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENCİ, Çevre Mühendisliği  
Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Deniz ALTUN ÇOLAK, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji  
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gökçen İZLİ, Gıda Mühendisliği  
Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Sezer GÖYCİNCİK, Kimya ve Kimyasal İşleme  
Teknolojileri Bölümü  
Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Hatice DANAHALILOĞLU, Kimya ve Kimyasal İşleme  
Teknolojileri  
Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Burcu Begüm KENANOĞLU, Sebze Yetiştirme ve  
İslahı, Uşak Üniversitesi, Uşak, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Abdülmelik ARAS, Biyokimya  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Yunus BABACAN, Elektrik-Elektronik Mühendisliği  
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Bayram YURT, Gıda Mühendisliği  
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Dr. Öğr. Üye. Erdem GÜLÜMSER, Tarla Bitkileri  
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Hacı Mehmet GÜZEY, Elektrik-Elektronik Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Turan TEKEŞ, Kimya ve Kimya Mühendisliği  
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Emrah YERLİKAYA, Beslenme ve Diyetetik Bölümü  
Siirt Üniversitesi, Siirt, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ÇETİNKAYA, Elektrik Elektronik Mühendisliği  
Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye
- Arş. Gör. Ömer KAYA, İnşaat Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Arş. Gör. Kadir Diler ALEMDAR, İnşaat Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Arş. Gör. Emre KUŞKAPAN, İnşaat Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Arş. Gör. Muhammet Raci AYDIN, Makine Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Arş. Gör. İdris CİNEMRE, Elektrik-Elektronik Mühendisliği  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
- Araş. Gör. Mustafa Ali DOKUYUCU, Matematik Bölümü  
Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Ağrı, Türkiye
- Öğr. Gör. Ulaş ÇALIŞIR, Mikrobiyoloji  
Iğdır Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Iğdır, Türkiye
- Öğr. Gör. Ayşe KARACALI TUNÇ, Sağlık Hizmetleri Meslek  
Yüksekokulu  
Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

## **İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)**

### **YAYIN İLKELERİ**

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabilir ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları bahçe bitkileri, bitki koruma, bitkisel ve hayvansal üretim, biyoloji, biyosistem mühendisliği, çevre mühendisliği, elektrik elektronik mühendisliği, fizik, gıda mühendisliği, harita mühendisliği, inşaat mühendisliği, kimya, makina mühendisliği, matematik, moleküler biyoloji ve genetik, orman mühendisliği, peyzaj mimarlığı, su ürünleri, tarım ekonomisi, tarımsal mekanizasyon, tarımsal yapılar ve sulama, tarla bitkileri, toprak bilimi ve bitki besleme ve zootekni'dir
3. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
4. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
5. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri, kısa notlar, teknik notlar ve derlemeler (toplam yayınların %20) yayınlamayı planlamaktadır. Ayrıca, FBED diğer ülkelerden gelen araştırmaları kabul etmektedir.
6. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
7. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
8. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
9. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
10. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
11. Sunulan metinler en çok 15 sayfa olmalıdır.
12. Herhangi bir sorunuz için lütfen [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr) adresine başvurun.

## **Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)**

### **PUBLISHING POLICIES**

1. JIST is International Peer Reviewed Journal and published four times a year. Our journal does not charge any fees. All of the articles are accessible by open access and can be downloaded in full text.
2. The articles that can be sent to the journal are horticulture, plant protection, plant and animal production, biology, biosystem engineering, environment engineering, electrical-electronic engineering, physics, food engineering, topographical engineering, civil engineering, chemistry, mechanical engineering, mathematics, molecular biology and genetic, forestry engineering, landscape architecture, fisheries, agricultural economy, agricultural mechanization, agricultural structures and irrigation, field crops, soil science and plant nutrition and animal science.
3. Our journal can be published research article, review, short communication and technical note.
4. All the manuscripts submitted to our journal are peer reviewed by two professional referees, Editor in Chief, and Editorial Board.
5. JIST intends to publish original research papers, short notes, technical notes, and reviews (20% of total papers) written in Turkish and English languages. Also, JIST gladly accepts manuscript submissions from other countries.
6. Manuscripts and communications are accepted on the understanding that these have not been published nor are being considered for publication elsewhere.
7. All the authors should submit their manuscript with transfer form of copyright for potential publication. The transfer form of Copyright should be signed by all authors.
8. All the authors will be responsible contextually for contents of their manuscripts.
9. Only two manuscripts of each author as first author can be published in same issue of JIST.
10. Manuscripts should be prepared in accordance with scientific ethic rules. When required, ethical committee reports with the related documents should be submitted to JIST.
11. Manuscripts submitted should be maximum 15 pages.
12. Please contact for any question to [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr)

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### **Bahçe Bitkileri / Horticulture**

Karadeniz Bölgesi Meyveciliğinin Mevcut Durumu ve Potansiyeli  
*Current Situation and Potential of Fruit Growing in the Black Sea Region*  
Ahmet ÖZTÜRK, Sevgi SERTTAŞ

11

Kapsaisin ve Tarımda Kullanımı  
Capsaicin and Its Using in Agriculture  
Levent ARIN

21

### **Biyoloji / Biology**

New Floristic Records for C2 Square in the Flora of Turkey  
Yeliz DEĞERLİ, Ömer VAROL

29

Kadmiyum ile Oksidatif Strese Maruz Kalan Sıçanların Beyin Dokusunda Astaksantin'in Etkisi;Biyokimyasal, Histopatolojik Değerlendirme  
*Effect of Astaxanthin on Rat Brains Against Oxidative Stress Induced by Cadmium: Biochemical, Histopathological Evaluation*  
Hurrem Turan AKKOYUN, Aydın Sukru BENGÜ, Aykut ULUCAN, Mahire Bayramoglu AKKOYUN, Suat EKİN, Yusuf TEMEL, Mehmet ÇİFTÇİ

33

Kahramanmaraş Piyasasında Satışa Sunulan Maraş Dondurmasında Patojen Mikroorganizmaların Membran Filtrasyon Yöntemiyle Araştırılması  
*Investigation of The Pathogen Microorganisms in Maras Ice-Cream in Kahramanmaraş by The Membrane Filtration Method*  
Metin Tansu UĞUZ, Ekrem KİREÇCİ

41

Su Kıtlığına Maruz Bırakılmış C3 ve C4 Bitkilerinin Fotosentetik Aktivitelerinin Belirlenmesi  
*Determination of Photosynthetic Activities of C3 and C4 Plants Exposed to Water Deficit*  
Özlem ARSLAN

47

### **Biyomühendislik / Bioengineering**

Yeşil Çaydaki Antioksidan Moleküllerin Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Yöntemler ile İncelenmesi  
*Investigation of Antioxidant Molecules in Green Tea by Quantum Chemical Approaches*  
Vildan ENİSOĞLU ATALAY, Büşra ÇETİN

55

### **Çevre Mühendisliği / Environment Engineering**

Kerozende Di-2-etilhekzil Fosforik Asit İçeren Bulk Sıvı Membranla Çinko İyonlarının Taşınımına Karıştırma Hızının Etkisi  
*The Effect of Stirring Speed of Zinc Ions Transport Through Bulk Liquid Membrane Containing Di-2-ethylhexyl Phosphoric Acid (D2EHPA) in Kerosene*  
Züleyha BİNGÜL

67

### **Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering**

İki Serbestlik Derecesine Sahip Endüstriyel Bir Robotun Kayan Kipli Kontrol Yöntemi ile Kontrolünün Gerçek Zamanlı Uygulaması  
*Real-Time Implementation of Sliding Mode Control Technique for Two-DOF Industrial Robotic Arm*  
Kağan Koray AYTEN, Ahmet DUMLU

77

87

X Band Radar Sistemleri için Mikroşerit Yürüyen Dalga Anten Tasarımı  
*Microstrip Travelling Wave Antenna Design for X Band Applications*  
Mehmet Ali BELEN, Peyman MAHOUTI

97

Güneş Enerji Santralleri İçin Uygunluk Haritasının Elde Edilmesi: Bir Uygulama  
*The Suitability Map Determination for Solar Power Plants: A Case Study*  
Hasan EROĞLU

---

### Endüstri Mühendisliği / *Industrial Engineering*

---

107

Karayolları Bakım Çalışmasında Kullanılan Araçların Güzergâhlarının Hiyerarşik Çinli Postacı Problemi Kullanılarak Düzenlenmesi  
*Route Management for Vehicles Used in Road Maintenance Activities through Hierarchical Chinese Postman Problem Approach*  
Mustafa YILMAZ

---

### Fizik / *Physics*

---

117

Dalgaboyu Ayrımlı X-Işını Floresans Spektrometre Ölçüm Sonuçları Üzerine Etki Eden Faktörler Hakkında Bir İnceleme  
*An Investigation About the Factors Influence on the Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer Measurement Results*  
Nuray ÜST, Burcu AKÇA, Salih Zeki ERZENEÖĞLU

---

### Gıda Mühendisliği / *Food Engineering*

---

125

Kuru Gıdaların Rengini Muhafaza Etmeye Yönelik Yeni bir Teknik: İndirgen Atmosferik Kurutma  
*Reducing Atmosphere Drying as a New Technique for the Preservation of the Color of Dried Foods*  
Duried ALWAZEER

133

Physicochemical Properties of Soy Protein Concentrate Treated with Ultrasound at Various Amplitudes  
Gülçin YILDIZ

---

### İnşaat Mühendisliği / *Civil Engineering*

---

141

Demiryolları Yolcularının Tutum Ve Davranışlarının Farklı İstatistiksel Yöntemler İle Modellenmesi  
*Modeling of Attitudes and Behaviors of Railway Passengers with Different Statistical Methods*  
Halim Ferit BAYATA, Hacer Nur SAĞLAM YÜREK, Osman Ünsal BAYRAK

---

### Kimya / *Chemistry*      Kimya Mühendisliği / *Chemical Engineering*

---

153

İğdir İlinin Yerel Üzümü Kırmızı Kışmişi (*Vitis vinifera* L.) Çeşidinden Polifenol Oksidazın Kısmi Saflaştırılması ve Karakterizasyonu  
*The Partial Purification and Characterization of Polyphenol Oxidase in Native Grape Kırmızı Kışmişi Cultivar (Vitis Vinifera L.) Grown in İğdir Province*  
Elif Duygu KAYA, Ayşe TÜRKHAN, Sadiye PERAL EYDURAN, Melekşen AKIN

163

Siyah Çay (*Camellia sinensis*) Sulu Ekstraktı Kullanılarak Nanotanecikli ZnO İnce Filminin Üretilmesi ve Karakterize Edilmesi  
*Production and Characterization of Nanoparticle ZnO Thin Film by Using Black Tea (Camellia sinensis) Aqueous Extract*  
Hakan ÇOLAK

171

Glikoz Yağ Asidi Esterlerinin Bitkisel Bazlı Yenilebilir Yağların Termal Bozunmasına Etkisi  
*Effect of Glucose Fatty Acid Esters on the Thermal Degradation of Vegetable Based Edible Oils*  
Neslihan ŞAKİ, Mustafa AKIN



Identification of chemical components from the Rhizomes of <i>Acorus Calamus L.</i> with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS\MS) Mehmet Nuri ATALAR, Fikret TÜRKAN	181
4-Formilbenzoat'ın Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile İzonicotinamid Komplekslerinin Sentezi; Spektroskopik, Termik Özelliklerinin ve Antibakteriyel Etkinliklerinin İncelenmesi <i>Synthesis Of Isonicotinamide Complexes Of 4-Formilbenzoate with Co (II), Cu (II) And Zn (II); Investigation of Spectroscopic, Thermal Properties and Antibacterial Activities</i> Mustafa SERTÇELİK, Füreya.Elif ÖZBEK , Serkan SUGEÇTİ , Hacali NECEFOĞLU	189
Hatay'da yetişen " <i>Helichrysum Stoechas</i> "ın Fenolik Madde ve Antioksidan Etkilerinin incelenmesi ve Esansiyel Yağ Bileşiminin Belirlenmesi <i>Determination of Essential Oil Composition and Investigation of Phenolic Substance and Antioxidant Effect of "Helichrysum Stoechas" from Hatay</i> İsmail AKCA. Mahir TİMUR	197
Linalool Baskılı Polimer Sentezi <i>Synthesis of Linalool Imprinted Polymer</i> Mert SOYSAL	205
<i>Allium tuncelianum</i> ((Kollman) Özhatay, Matthew & Şiraneci)) ve <i>Allium sativum L.</i> 'nin Antioksidan Özelliklerinin ve Biyoaktif Bileşimlerinin İncelenmesi <i>Investigation of Antioxidant Properties and Bioactive Composition of Allium tuncelianum ((Kollman) Ozhatay, Matthew &amp; Siraneci) and Allium sativum L.</i> Müşerref Hilal ŞEHİTOĞLU· Faika YARALI KARAKAN, Bayram KIZILKAYA, Rahime Özlem ÖZTOPUZ, İlhami GÜLÇİN	213
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisinin Prostat Kanseri Teşhisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması <i>Investigation of the Usability of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Diagnosis of Prostate Cancer</i> Mevlüt ALBAYRAK	223
2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol Bileşiğinin Sentezi, Moleküler Yapısı, Spektral ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi <i>Synthesis, Molecular Structure, Spectral and Electronic Properties of 2-(3-Hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole Compound</i> Murat BEYTUR, Onur AKYILDIRIM, Sevda MANAP, Haydar YÜKSEK	229
Gıda Maddelerindeki Allura Kırmızısının (E129) Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Spektrofotometrik Tayini <i>Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Determination of Allura Red (E129) in Foodstuffs</i> Abdullah Taner BİŞGİN	239
<hr/> <b>Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering</b> <hr/>	
Çoklu Mikrokanallarda Ferroakışkanların Isı Transferi ve Basınç Düşümü Karakteristiklerinin Deneysel İncelenmesi <i>Experimental Investigation of Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics of Ferrofluids in Multiple Microchannels</i> Eyüphan MANAY	247
A numerical investigation on vibration analysis of fiber reinforced and truncated conical hollow shells with different fiber orientations Mehmet BULUT	259

---

**Matematik / Mathematics**

---

271 GL(1|2) Süper Grubunun Bir İki-parametrelili Deformasyonu  
*A Two-parameter Deformation of Supergroup GL(1|2)*  
Sultan ABACI ÇELİK

281 Yarıhalkaların Esnek k-Birleşimsel İdealleri ve Cebirsel Uygulamaları  
*Soft k-Uni Ideals of Semirings and its Algebraic Applications*  
Filiz ÇITAK

295 Zaman Konum Kesirli Liouville ve Sine-Gordon Denklemlerinin Yeni Dalga Çözümleri  
*New Travelling Wave Solutions for Time-Space Fractional Liouville and Sine-Gordon Equations*  
Orkun TAŞBOZAN, Ali KURT

---

**Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic**

---

305 Lidokain, Bupivakain ve Bunların Karışımının Meyve Sineklerinde Ömür Uzunluğu Üzerine Olan Etkisi  
*The Effect of Lidocaine, Bupivacaine and Their Mixture on the Life-span of Fruit Flies*  
Hakan AŞKIN, Ümmügülüm TÜKENMEZ

---

**Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture**

---

315 Koruma-Kentleşme Döngüsünde Zamana Bir Yolculuk: Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi Örneği  
*A Journey Through Time in The Conservation-Urbanization Cycle: The Example of Fethiye-Gocek Private Environmental Conservation Area*  
Zeynep Rabiye ARDAHANLIOĞLU, Yahya BULUT

---

**Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy**

---

325 Samsun İlindeki Fındık Tarımsal Üretici Birliklerinin Mevcut Durum Analizi  
*Analysis of Current Situation of the Hazelnut Agricultural Producer Unions in Samsun Province*  
Bakiye KILIÇ TOPUZ, Mehmet BOZOĞLU

---

**Tarla Bitkileri / Field Crops**

---

337 Ekim Zamanının Bazı Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Genotiplerinde Yağ Kalitesi Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi  
*Effects of Different Sowing Dates on The Oil Quality of Some Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Genotypes*  
Ferhat ÖZTÜRK

351 Ayçiçeğinin (*Helianthus annuus* L. cv. Palancı-I) İn Vitro Tuzlu Koşullarda Gelişimi Üzerine Etil Metansülfonat (EMS) Uygulamalarının Etkisi  
*Effect of Ethyl Methanesulphonate (EMS) Applications on In Vitro Growth of Sunflower (*Helianthus annuus* L. cv. Palancı-I) under Salinity Conditions*  
Demet ALTINDAL, Nüket ALTINDAL

---

**Zootekni / Animal Science**

---

361 Keçiboynuzu Kırığının Çayır Otu Silajının İn vitro ve İn situ Parçalanmasına Etkisi  
*Effect of Locust Bean Fracture on In vitro and In situ Degradation of Grass Silage*  
Ali İhsan ATALAY, Adem KAMALAK



## Karadeniz Bölgesi Meyveciliğinin Mevcut Durumu ve Potansiyeli

Ahmet ÖZTÜRK<sup>1</sup>, Sevgi SERTTAŞ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Türkiye’de toplam tarım alanı bakımından 4. sırada yer alan Karadeniz Bölgesi meyve üretim alanları bakımından Ege Bölgesi’nden sonra ikinci sırada yer almaktadır. Karadeniz Bölgesi, 6.811.396 da’lık meyve üretim alanında (%20.8) yaklaşık 20 milyon ton olan Türkiye toplam meyve üretiminin %10.7’sini (2.138.700 ton) karşılamaktadır. Bölgede meyve üretimi yaygın olarak ev bahçeleri, karışık meyve bahçeleri ve kapama bahçeler şeklinde yapılmaktadır. Türkiye çay üretiminin tamamı (%100.0), fındık üretiminin ise büyük kısmı (%66.4) Karadeniz Bölgesi’nden karşılanmaktadır. Bu ürünlerin yanında kızılcık, kivi, muşmula, kestane, ceviz, dut, hünnap, armut, Trabzon hurması ve kiraz bölgede üretim miktarı fazla olan diğer meyve türleridir. Bölgede 2010-2016 yıllarında üretim alanı ve miktarı en fazla azalan meyve türleri kızılcık (%-81.8) ve kayısı (%-46.6) olurken en fazla artış ceviz (%63.6) ve Trabzon hurması’nda (%29.98) olmuştur. En fazla meyve üretim alanı Ordu (%31.6) ve Giresun (%16.6) illerinde, en fazla üretim ise Rize (%40.8) ve Trabzon (%16.5) illerinde gerçekleşmiştir. Karadeniz Bölgesi’nde çay’dan sonra sert kabuklu meyveler hem üretim alanı hem de üretim miktarı bakımından en yüksek paya sahiptir. Karadeniz Bölgesi’nin meyve üretimindeki mevcut durumu ve potansiyelinin detaylı olarak ele alındığı bu çalışmada incelenen veriler ışığında Karadeniz Bölgesi’nin ülkemiz meyve yetiştiriciliğinde önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Çay, fındık, Karadeniz, meyvecilik, üretim miktarı, üretim alanı,

## Current Situation and Potential of Fruit Growing in the Black Sea Region

**ABSTRACT:** The Black Sea Region is fourth in terms of total agriculture production areas and it follows the Aegean Region as second in terms of fruit production areas in Turkey. The county has nearly 20 million tons of total fruit production. The Black Sea Region has 2.138.700 tons of total fruit production which corresponds to 10.7 percent of total production in area with 6.811.396 da. Fruit production in the region is mainly performed in home gardens, fruit gardens and in commercial orchards. All of the Turkey’s tea production (100.0%) and the biggest portion of hazelnut production (66.4%) are supported in the Black Sea Region. Besides these products, other fruits with higher production amount are cornelian cherry, kiwi, medlar, chestnut, walnut, mulberry, jujube, pear, persimmon and cherry. In the region, the highest decreases in production amount and production are in cornelian cherry (-81.8%) and apricot (-46.6%), while the highest increases are in walnut (63.6%) and persimmon (29.98%) during 2010-2016. The largest fruit production areas are in provinces of Ordu (31.6%) and Giresun (16.6%), the highest production quantities are in Rize (40.8%) and Trabzon (16.5%) provinces. Nut fruits have higher production amount and areas after tea production in the Black Sea Region. In this study, current situation and potential of fruit growing in the Black Sea Region were evaluated in detailed. According the data evaluated in the study, the Black Sea Region has an important potential in Turkey’s fruit growing.

**Keywords:** Tea, hazelnut, Black Sea, fruit growing, production amount, production area,

<sup>1</sup> Ahmet ÖZTÜRK (0000-0002-8800-1248), Sevgi SERTTAŞ (0000-0002-5557-308X), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Samsun, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ahmet ÖZTÜRK, ozturka@omu.edu.tr

## GİRİŞ

Birçok meyve türünün ana vatanı veya anavatanları arasında yer alan ülkemizde 75'in üzerinde gerek yabancı gerekse kültüre alınmış meyve türü yetiştirilebilmektedir (Şimşek ve Kara, 2016; Şimşek ve Gülsoy, 2017). Türkiye sahip olduğu çok değişik ekolojik koşulları sayesinde hemen hemen her bölgesinde meyve yetiştiriciliği yapılmaktadır (Beyhan ve Şimşek, 2007; Ağaoğlu ve ark., 2015). Dünya'da 2011 yılı FAO verilerine göre 699.601.913 ton olan meyve üretiminde Türkiye 20.043.529 ton'luk üretime sahiptir. Türkiye bu üretimiyle dünya meyve üretiminin yaklaşık %2.5'ini karşılayan ve meyve üretiminde söz sahibi ülkeler sıralamasında ilk 10 ülke içerisinde yar alan önemli bir meyve üreticisi ülkedir. Türkiye bu üretimi ile yaklaşık 68 milyon tonluk meyve üretimine sahip olan Avrupa'da %26.78'lik üretim payına sahiptir (FAOSTAT, 2017). 2017 yılı verilerine göre yaklaşık 228.3 milyon dekar tarım alanına sahip olan ülkemizde 76.0 milyon dekarlık (%33.3) tarım alanı ile İç Anadolu Bölgesi ilk sırada yer alırken bunu Güneydoğu Anadolu (%13.3), Ege (%12.9) ve Karadeniz Bölgesi (%11.1) takip etmektedir. Türkiye tarım alanları içerisinde yaklaşık 32.0 milyon dekar olan meyvecilik alanlarının payı %14'dür. Meyvecilik alanları içerisinde en büyük payı Ege Bölgesi'nden (%25.4) sonra ikinci sırayı Karadeniz Bölgesi (%22.4) almaktadır (TÜİK, 2017).

Ülkemizin 7 coğrafik bölgesinden birisi olan Karadeniz Bölgesi farklı coğrafik yapısı ve ekolojik özellikleri ile ülkemiz bahçe bitkileri yetiştiriciliğinde ayrı bir yere sahiptir (Akbulut ve ark., 2015). Karadeniz Bölgesi, batıda Sakarya'dan doğuda Gürcistan sınırına kadar uzanmaktadır. Karadeniz Bölgesi 146.178 km<sup>2</sup>'lik alanı ile Türkiye topraklarının %18'ini kaplar ve bu bakımdan Doğu Anadolu ve İç Anadolu bölgelerinden sonra 3. sırada yer almaktadır. Karadeniz Bölgesi batı, orta ve doğu olmak üzere 3 bölüme ayrılmaktadır. Karadeniz Bölgesi'nde Artvin, Rize, Trabzon, Gümüşhane, Bayburt, Giresun, Ordu, Tokat, Samsun, Amasya, Sinop, Çorum, Kastamonu, Bartın, Karabük, Zonguldak, Düzce, Bolu olmak üzere toplam 18 il bulunmaktadır (Anonim, 2017). Yaklaşık 27.2 milyon dekar tarım arazisine sahip olan Karadeniz Bölgesi'nde yaklaşık 7.1 milyon dekar meyvecilik alanı yer almakta olup

bölgede meyvecilik alanı bakımından Ordu (%31.6), Giresun (%16.6) ve Samsun (%13.5) illeri ilk üç sırada yer almaktadır (TÜİK, 2017).

Karadeniz Bölgesi bol yağış almakta olup kıyı bölgelerde yazlar serin (23-24°C), kışlar ılık (5-7°C) Karadeniz iklimi, iç kesimlerde ise daha çok karasal iklim görülmektedir. Dağların kıyıya paralel uzanması tarım alanlarını kısıtlamakta olup iklimin de farklı olmasına sebep olmaktadır. Ülkemizin en fazla yağış alan bölgesi olan Karadeniz Bölgesi'nde dağların kıyı kesimin nemli olan havasının iç kesimlere geçmesini engellemesi bitki örtüsünün de farklılık göstermesine neden olmaktadır. Karadeniz Bölgesi diğer bölgeler içinde en fazla yağış alan bölgedir. Özellikle kıyı kesimlerde yağış daha fazladır. En fazla yağış alan il ise Rize'dir. Bitki örtüsü orman olup orman bakımından en zengin bölgedir. İç kesimlere doğru iklim karasal iklim özelliğindedir (Anonim, 2017).

Türkiye bahçe bitkileri üretim alanları içerisinde 2015 yılı verilerine göre Karadeniz Bölgesi'nin üretim alanları bakımından meyve üretim alanlarının % 29,9'unu (6.811.396 da), sebze üretim alanlarının % 14,8'ini (1.122.766 da) ve süs bitkisi üretim alanlarının % 2,9'unu (1.422 da) kapsadığı ve bu yönüyle Karadeniz Bölgesi bahçe bitkileri üretimi ve alanları açısından önemli bir potansiyele sahiptir (Akbulut ve ark., 2015). Bu üretim alanları içerisinde Karadeniz Bölgesi sahip olduğu engebeli arazi yapısı, kimyasal girdi (gübre, ilaç vb.) kullanımının düşük olması, zengin flora ve faunasının bulunması, sanayi tesislerine dayalı kirliliğin az olmasından dolayı organik tarım potansiyeli yüksek bir bölgedir (Öztürk ve Karabulut, 2017).

Türkiye'nin en uzun akarsuyu Kızılırmak'ın yanı sıra Çoruh, Kelkit, Sakarya, Filyos, Bartın, Yeşilirmak Karadeniz Bölgesi topraklarından Karadeniz'e dökülmektedir. Bölgede Türkiye tarımında önemli yer alan ovalar yer almakta olup Bafra, Çarşamba, Merzifon, Suluova, Taşova, Turhal, Tosya ve Boyabat ovası bölgedeki önemli ovalardandır. Bu ovalar içinde özellikle Bafra ve Çarşamba delta ovaları bölge için önemli ovalardır.

Karadeniz Bölgesi, yüzölçümünün büyüklüğü, kıyı kesimlerinde ve iç kesimlerinde farklı iklimlerin görülmesi, verimli ovaları ve önemli akarsularından

dolayı tarımsal üretim potansiyeli yüksek bölgelerimizdendir. Bu makalede TÜİK verileri dikkate alınarak ülkemizin ve Karadeniz Bölgesi'nin meyve üretim alanı ve miktarları hakkında bilgiler

verilmiştir. Ayrıca makalede ülkemizdeki ve Karadeniz Bölgesi'nde üretimi yapılan meyve gruplarının üretim miktarı ve üretim alanı, iller ve türler bakımından da değerlendirilmiştir.

## KARADENİZ BÖLGESİ'NİN TÜRKİYE MEYVE ÜRETİMİNDEKİ YERİ

Türkiye ve Karadeniz Bölgesi'nin 2005-2016 yılları arasındaki meyve üretim alanı ve üretim miktarı Çizelge 1'de verilmiştir. Türkiye'deki meyve üretim alanı 2005 yılında 27 milyon da iken 2016 yılında 32 milyon da yükselmiştir. Son on iki yıllık süreçte üretim

alanında yaklaşık 5 milyon da artış meydana gelmiştir. Karadeniz Bölgesi'nde ise 2005-2016 yılları arasında meyve üretim alanı yaklaşık 6 milyon da olup önemli değişiklik göstermemiştir. Türkiye'de 2005 yılı meyve üretimi yaklaşık 15 milyon ton iken 2016 yılında 20 milyon ton'a ulaşmış olup bu dönemde yaklaşık 5 milyon ton'luk meyve üretim artışı görülmüştür.

Çizelge 1. Türkiye ve Karadeniz Bölgesi 2005-2016 yılları meyve üretim alan ve miktarları

Yıl	Türkiye		Karadeniz Bölgesi		Karadeniz Bölgesi'nin Türkiye Meyve Üretim Alanındaki Payı (%)	Karadeniz Bölgesi'nin Türkiye Meyve Üretim Miktarındaki Payı (%)
	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)		
2005	27.764.560	15.907.479	6.360.570	2.130.685	22.91	13.39
2006	28.488.617	16.111.876	6.488.121	1.993.274	22.77	12.37
2007	28.648.793	15.465.865	6.470.228	2.021.139	22.58	13.07
2008	29.035.613	16.694.268	6.426.434	2.223.054	22.13	13.32
2009	28.944.228	17.492.066	6.207.998	1.977.903	21.45	11.31
2010	29.558.705	17.691.311	6.463.397	2.243.296	21.87	12.68
2011	30.330.433	18.224.617	6.758.350	2.079.189	22.28	11.41
2012	31.344.779	19.112.484	6.801.716	2.299.507	21.70	12.03
2013	31.686.656	19.175.395	6.790.038	2.190.999	21.43	11.43
2014	31.829.527	18.180.512	6.774.341	1.941.811	21.28	10.68
2015	32.176.973	18.852.946	6.768.822	2.356.507	21.04	12.50
2016	32.588.204	20.043.529	6.808.414	2.138.700	20.89	10.67

Karadeniz bölgesinde meyve üretimi ise genellikle 2 milyon ton civarındadır. Bazı yıllar özellikle 2014 yılında üretim 1 milyon tona kadar gerilemiştir. Üretim miktarındaki bu düşüşün temel nedeni 30 Mart tarihinde bölgede meydana gelen ilkbahar geç donlarıdır. Genel olarak Karadeniz Bölgesi'nin meyve üretim alanındaki payı (yaklaşık %22) ile meyve üretim miktarındaki payına (yaklaşık %12) bakıldığında Karadeniz Bölgesi meyveciliği Türkiye'de önemli rol oynamaktadır.

Türkiye ve Karadeniz Bölgesi'ndeki meyve türlerinin 2016 yılı üretim alanı ve üretim miktarları Çizelge 2'de verilmiştir. Üretim alanı ve miktarı bakımından çay ve fındık bölgede ilk sırada yer almaktadır.

Dünyada fındık üretiminde ilk sırada yer alan ülkemizin fındık üretimi en fazla Karadeniz bölgesinde yapılmaktadır. 2016 yılı

**Çizelge 2.** Karadeniz Bölgesi'nde yetiştiriciliği yapılan başlıca meyve türlerinin 2016 yılı itibarıyla Türkiye ve Karadeniz Bölgesi üretim alanları ve üretim miktarlarının karşılaştırılması

Meyve Türü	Türkiye		Karadeniz Bölgesi		Karadeniz Bölgesi'nin Meyve Üretim Alanındaki Payı (%)	Karadeniz Bölgesi'nin Meyve Üretim Miktarındaki Payı (%)
	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)		
Kivi	24.870	43.950	13.823	17.200	55.58	39.14
Armut	254.579	472.250	17.013	51.439	6.68	10.89
Ayva	64.579	126.400	1.645	6.480	2.55	5.13
Erik	208.108	297.589	4.637	23.145	2.23	7.78
Vişne	223.237	192.500	9.182	14.170	4.11	7.36
Çilek	154.308	415.150	4.261	4.649	2.76	1.12
Fındık	7.054.451	420.000	5.576.756	278.197	79.05	66.24
Ceviz	868.528	195.000	117.581	36.618	13.54	18.78
Kestane	115.704	64.750	4.255	14.146	3.68	21.85
Çay (Yaş)	763.609	1.350.000	763.609	1.350.000	100.00	100.00
Elma	1.733.935	2.925.828	77.713	126.843	4.48	4.34
Üzüm	4.352.269	4.000.000	126.227	70.868	2.90	1.77
Şeftali-Nektarin	452.365	674.136	31.031	43.095	6.86	6.39
Kiraz	847.461	599.650	50.345	55.880	5.94	9.32
İncir	499.868	305.450	492	9.610	0.10	3.15
Limon	300.326	850.600	48	312	0.02	0.04
Muşmula	615	4.252	9	1.696	1.46	39.89
Kızılcık	1.446	10.962	29	6.340	2.01	57.84
Hünnap	1028	315	82	55	7.98	17.46
Ahududu	5.188	4.312	34	17	0.66	0.39
Böğürtlen	3.138	2.468	128	70	4.08	2.84
Dut	21.799	71.724	720	13.368	3.30	18.64
Nar	305.302	465.200	162	932	0.05	0.20
Trabzon Hurması	23.024	34.650	647	3.421	2.81	9.87
Kayısı	1.238.052	730.000	709	1.638	0.06	0.22
Portakal	526.958	1.850.000	730	1.777	0.14	0.10
Mandarin	465.690	1.337.037	1.753	4.735	0.38	0.35

420.000 ton olan ülkemiz fındık üretiminin %66.2'si Karadeniz Bölgesi'nde üretilmektedir. Ayrıca Türkiye üretiminin %100.0'nü oluşturan çay bölge için önemli bir türdür. Karadeniz Bölgesi kivi, muşmula, kıvılcık türlerinde de ülkemiz üretiminde önemli bir üretim payına sahiptir (sırasıyla, %39.1, %9.3 ve %57.8). Ceviz, hünnap ve dut üretiminin Karadeniz Bölgesi üretim miktarındaki payları %20'den azdır. Ahududu, nar, kayısı, portakal, mandarinin ise Karadeniz Bölgesi'ndeki hem üretim alanı hem de üretim miktarı düşüktür. Bu veriler ışığında Karadeniz Bölgesi'nin ülkemizde özellikle fındık, çay, kıvılcık, muşmula, kivi gibi meyve türleri ve yetiştiriciliği bakımından önemli yere sahip olduğu görülmektedir.

### **KARADENİZ BÖLGESİ MEYVE ÜRETİMİNİ OLUŞTURAN TÜRLER**

Karadeniz Bölgesi'nde yetiştiriciliği yapılan meyve türlerinin 2010-2016 yıllarındaki üretim alanı ve üretim miktarları ile bu miktarlardaki değişim Çizelge 3'te verilmiştir. Yıllar arasındaki fark karşılaştırıldığında Karadeniz Bölgesi'ndeki üretim alanı ve üretim miktarında genel olarak azalmalar görülmektedir.

Karadeniz Bölgesi'nde türler bakımından bakıldığında kivi, ceviz, Trabzon hurması, fındık, çay, kiraz, mandarin ve kestane türlerinin üretim alanında; çay, üzüm, kiraz, limon, Trabzon hurması ve mandarin de ise üretim miktarında çok belirgin olmamakla birlikte artış görülmektedir.

Ülkemiz çay tarımının tamamının (%100.0), fındık üretiminin büyük bir bölümünün (%66.2) karşılandığı bölgede kıvılcık (%57.8), muşmula (%39.8) ve kivi (%39.1) önemli ürünlerdendir. Bu ürünlerin yanı sıra bölgede özellikle cevizde üretim alanındaki artışla birlikte üretim miktarında da %0.85 oranında artış görülmüştür. Ülkemizde ceviz yetiştiriciliğinde son yıllarda kapama ceviz

bahçelerinin kurulması ceviz üretiminde artışa sebep olmuştur. Öte yandan cevizde gençlik kısırlılığının uzun olması nedeniyle alandaki artış üretime henüz net olarak yansımamıştır. Kirazda ise uygun anaçların kullanılması ve uygun terbiye sistemlerinin uygulanması ile üretimde artış olmuştur. Üzümsü meyvelerden çilek bölge için önemli bir üründür. Bu üründe özellikle son yıllarda bölgeye uygun örtüaltı yetiştirme sistemleri ve özellikle yüksek verim ve kaliteye sahip nötr-gün çilek çeşitlerinin kullanımıyla üretim alanı ve miktarında artışlar gözlemlenmiştir. Ahududu ve böğürtlen ise ev bahçelerinde ve küçük alanlarda ara ürünü olarak yetiştirildiğinden ve bu ürünler kapama bahçe sisteminde yetiştirilmediği için üretim yok denecek kadar azdır.

Fındıkta üretim alanı artarken üretim miktarında azalma söz konusudur. Fındıkta fiyatın yüksek olması, ihracatın fazla olması, farklı değerlendirme şekillerinin olması gibi nedenlerden dolayı yeni fındık bahçeleri kurulmasıyla birlikte alanda da artış söz konusudur. Bununla birlikte fındıkta bazı hastalık ve zararlılarla yeterince mücadele yapılmaması (örneğin külleme ve fındık iç kurdu), düzensiz ürün alınması yani periyodisite göstermesi, kültürel uygulamaların yetersiz olması, fidan elde edilmesi için dip sürgünlerinin dikkatsiz sökülmesi gibi nedenlerden dolayı üretimde azalmalar görülmektedir. Karadeniz Bölgesi'nde üzüm üretim alanı azalırken üretim miktarında artış görülmektedir. Üzümde üretim alanındaki düşüşler hastalık ve zararlılar nedeniyle bağların kuruması ve sökülmesi, aşılı asma fidanı üretiminin yetersiz ve pahalı olması, bağ alanlarının sökülerek yerleşime açılması gibi nedenlerden dolayı üretim alanlarında azalmalar görülmektedir. Öte yandan hastalık ve zararlılara dayanıklı ve bölgeye uygun çeşit ve anaçların kullanılması, kültürel uygulamalar, budama ve gübrelemelerin tekniğine uygun yapılması üretim miktarını arttırmaktadır.

**Çizelge 3.** 2010-2016 yılları itibariyle Karadeniz Bölgesi'nde yetiştiriciliği yapılan meyve türlerinin üretim alanı ve üretim miktarı arasındaki değişimler

Meyve Türleri	Karadeniz Bölgesi				Karadeniz Bölgesi'nin Meyve Üretim Alanındaki Yıllara Göre Değişimi (%)	Karadeniz Bölgesi'nin Meyve Üretim Miktarındaki Yıllara Göre Değişimi (%)
	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)		
	2010	2010	2016	2016		
Kivi	11.841	17.596	13.823	17.200	16.74	-2.25
Armut	18.367	55.750	17.013	51.439	-7.37	-7.73
Ayva	2.453	9.301	1.645	6.480	-32.94	-30.33
Erik	5.278	29.016	4.637	23.145	-12.14	-20.23
Vişne	13.247	14.900	9.182	14.170	-30.69	-4.90
Çilek	4.287	4.846	4.261	4.649	-0.61	-4.07
Fındık	5.230.646	396.338	5.576.756	278.197	6.62	-29.81
Ceviz	71.872	36.309	117.581	36.618	63.60	0.85
Kestane	4.190	20.107	4.255	14.146	1.55	-29.65
Çay (Yaş)	758.641	1.305.566	763.609	1.350.000	0.65	3.40
Elma	89.359	136.453	77.713	126.843	-13.03	-7.04
Üzüm	165.459	64.403	126.227	70.868	-23.71	10.04
Şeftali-Nektarin	39.306	49.650	31.031	43.095	-21.05	-13.20
Kiraz	35.752	52.846	50.345	55.880	40.82	5.74
İncir	705	10.190	492	9.610	-30.21	-5.69
Limon	48	254	48	312	0.00	22.83
Muşmula	7	1.845	9	1.696	28.57	-8.08
Kızılcık	160	6.559	29	6.340	-81.88	-3.34
Hünnap	-	-	82	55	-	-
Ahududu	89	30	34	17	-61.80	-43.33
Böğürtlen	-	-	128	70	-	-
Dut	2517	13.731	720	13.368	-71.39	-2.64
Nar	683	1135	162	932	-76.28	-17.89
Trabzon Hurması	463	2632	647	3.421	39.74	29.98
Kayısı	1814	3.070	709	1.638	-60.92	-46.64
Portakal	1225	1931	730	1.777	-40.41	-7.98
Mandarin	1710	4676	1.753	4.735	2.51	1.26



## KARADENİZ BÖLGESİ MEYVE ÜRETİMİNİN İLLERE GÖRE DAĞILIMI

Karadeniz Bölgesi'nde bulunan 18 ilin 2010 ve 2016 yılları arasındaki meyve üretim alanı ve meyve üretim miktarı Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelgeye göre 2016 yılı üretim miktarı en fazla olan il Rize olurken bunu sırasıyla Trabzon, Artvin, Samsun ve Ordu illeri takip etmiştir. Üretimin en fazla Rize'de olmasının sebebi çay bitkisinin Karadeniz Bölgesi'nin Doğu Karadeniz Bölümü'nde özellikle de diğer illere göre üretimin en fazla Rize'de (859 bin ton) yapılmasından kaynaklanmaktadır. En düşük üretim miktarı olan il ise 761 ton ile Bayburt'tur. Bayburt ilinin soğuk olması ve yöreye özgü ekolojik

koşullara dayanabilen tür ve çeşitlerin yetiştirilmemesi üretim alanını ve üretim miktarını düşürmektedir. Meyve üretim alanlarındaki değişime bakıldığında en fazla azalma %66 ile Bayburt ilinde görülmekte, bunu Çorum (%23) ve Artvin (%13) izlemektedir. Karabük, Amasya, Zonguldak, Samsun, Ordu gibi illerde üretim alanı artarken üretim miktarı azalmıştır. Bartın, Gümüşhane, Tokat, Trabzon gibi illerde hem üretim alanı hem de üretim miktarı artmıştır. Özellikle bu iller içinde Tokat meyvecilik için uygun ekolojik koşullara sahip olması ve ürünlerin değerlendirilmesi açısından da tarım sanayisinin gelişmesi üretim alanını ve üretim miktarını artırmaktadır.

**Çizelge 4.** 2010-2016 yılları itibariyle Karadeniz Bölgesi'nde illere göre toplam meyve üretim alanı ve üretim miktarı arasındaki değişimleri

İller	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)	Karadeniz Bölgesi Meyve Üretim Alanındaki Yıllara Göre Değişimi (%)	Karadeniz Bölgesi Meyve Üretim Miktarındaki Yıllara Göre Değişimi (%)
	2010	2010	2016	2016	2010-2016	2010-2016
Bayburt	1608	1620	535	761	-66.73	-53.02
Düzce	628.972	95.007	628.973	65.491	0.00	-31.07
Bolu	38.908	38.341	38.055	33.784	-2.19	-11.89
Karabük	5.571	8.870	6.520	7.823	17.03	-11.80
Bartın	44.707	22.378	73.006	28.278	63.30	26.37
Çorum	109.965	41.993	84.548	41.264	-23.11	-1.74
Amasya	51.037	80.141	67.473	78.265	32.20	-2.34
Giresun	1.210.615	122.283	1.197.678	86.794	-1.07	-29.02
Artvin	221.824	166.113	190.976	179.468	-13.91	8.04
Gümüşhane	15.690	10.437	16.789	10.985	7.00	5.25
Zonguldak	250.674	48.188	256.858	44.147	2.47	-8.39
Sinop	28.092	22.862	29.889	22.580	6.40	-1.23
Samsun	920.745	149.274	971.892	134.795	5.55	-9.70
Tokat	143.491	90.959	148.420	98.365	3.44	8.14
Trabzon	788.172	342.468	819.081	351.952	3.92	2.77
Ordu	2.011.319	175.064	2.276.526	120.048	13.19	-31.43
Rize	537.191	893.335	529.158	871.989	-1.50	-2.39

Karadeniz Bölgesi illerinde 2016 yılı itibariyle üretim alanı ve üretim miktarıyla dikkat çeken başlıca meyve türleri Çizelge 5'te verilmiştir.

**Çizelge 5.** Karadeniz Bölgesi'nde iller itibariyle yetiştiriciliği yapılan başlıca meyve türlerinin bölge üretim alanı ve miktarındaki paylarının 2016 yılı itibariyle değişimi

İller	Başlıca Meyve Türü	Meyve Üretim Alanı (da)	Meyve Üretim Miktarı (ton)	Meyve Türünün Karadeniz Bölgesi Üretim Alanındaki Payı (%)	Meyve Türünün Karadeniz Bölgesi Üretim Miktarındaki Payı (%)
Bayburt	Elma	429	516	0.55	0.41
	Armut	101	154	0.59	0.30
	Kiraz	5	22	0.01	0.04
Düzce	Elma	254	3.308	0.33	2.61
	Armut	186	1.317	1.09	2.56
	Fındık	626.850	54.493	11.24	19.59
	Ceviz	1.389	513	1.18	1.40
	Erik	54	3.031	1.16	13.10
Bolu	Elma	18.592	23.221	23.92	18.31
	Üzüm	2.110	933	1.67	1.32
	Armut	1.584	3.350	9.31	6.51
	Fındık	12.016	228	0.22	0.08
	Ceviz	2.151	760	1.83	2.08
Karabük	Elma	1.218	1.827	1.57	1.44
	Üzüm	1.749	722	1.39	1.02
	Ceviz	2.704	1.101	2.30	3.01
	Şeftali	370	822	1.19	1.91
	Kiraz	258	742	0.51	1.33
Bartın	Elma	3.130	4.884	4.03	3.85
	Armut	1.971	4.583	11.59	8.91
	Fındık	59.375	7.153	1.06	2.57
	Kestane	710	3.277	16.69	23.17
	Erik	734	2.480	15.83	10.72
Çorum	Üzüm	36.879	13.972	29.22	19.72
	Elma	6.806	7.030	8.76	5.54
	Kiraz	7.201	4.312	14.30	7.72
	Ceviz	31.038	6.564	26.40	17.93
	Armut	277	2.464	1.63	4.79
Amasya	Üzüm	7.509	5.688	5.95	8.03
	Elma	15.219	25.950	19.58	20.46
	Şeftali	6.227	7.171	20.07	16.64
	Kiraz	25.291	25.008	50.24	44.75
	Ceviz	9.539	2.998	8.11	8.19
Giresun	Kivi	2.125	1.525	15.37	8.87
	Elma	1.206	5.290	1.55	4.17
	Armut	152	3.358	0.89	6.53
	Fındık	1.170.872	37.591	21.00	13.51
	Çay (yaş)	20.222	30.988	2.65	2.30



Çizelge 5 (devamı)

Artvin	Üzüm	1.802	1.182	1.43	1.67
	Elma	2.121	2.810	2.73	2.22
	Fındık	86.943	5.022	1.56	1.81
	Ceviz	7.738	2.128	6.58	5.81
	Çay (yaş)	85.772	155.733	11.23	11.54
Gümüşhane	Elma	3.580	4.091	4.61	2.99
	Armut	666	1.837	3.91	3.57
	Dut	102	1.074	14.17	8.03
	Fındık	8.000	483	0.14	0.17
	Ceviz	2.597	976	2.21	2.67
Zonguldak	Elma	3.187	2.979	4.10	2.35
	Armut	2.208	2.201	12.98	4.28
	Kiraz	2.227	1.795	4.42	3.21
	Fındık	236.185	28.428	4.24	10.22
	Ceviz	9.606	2.309	8.17	6.31
Sinop	Elma	3.141	5.420	4.04	4.27
	Armut	1.099	2.971	6.46	5.78
	Kiraz	805	1.829	1.60	3.27
	Ceviz	6.249	1.724	5.31	4.71
	Kestane	130	4.001	3.06	28.28
Samsun	Elma	4.925	18.965	6.34	14.95
	Şeftali	12.666	19.199	40.82	44.55
	Fındık	936.087	67.855	16.79	24.39
	İncir	230	2.283	46.75	23.76
	Erik	92	3.087	1.98	13.34
Tokat	Üzüm	66.805	42.625	52.92	60.15
	Elma	11.107	13.228	14.29	10.43
	Şeftali	10.094	12.153	32.53	28.20
	Kiraz	5.987	6.435	11.89	11.52
	Vişne	5.277	6.268	57.47	44.23
Trabzon	Fındık	655.525	28.978	11.75	10.42
	Çay (yaş)	158.252	303.860	20.72	22.51
	Armut	54	2.910	0.32	5.66
	Elma	223	5.423	0.29	4.28
	Kivi	1.430	2.035	10.35	11.83
Ordu	Kivi	2.974	4.841	21.51	28.15
	Elma	152	6.532	0.20	5.15
	Fındık	2.270.923	93.030	40.72	33.44
	Ceviz	2.147	3.118	1.83	8.51
	Armut	0	3.741	0.00	7.27
Rize	Kivi	3.624	5.554	26.22	32.29
	Armut	5	1.101	0.03	2.14
	Fındık	25.389	881	0.46	0.32
	Çay (yaş)	499.318	859.356	65.39	63.66
	Mandarin (satsuma)	0	1.729	0.00	36.52

Çizelgeye bakıldığında fındık yetiştiriciliğinde ön plana çıkan iller sırasıyla Ordu, Samsun, Düzce ve Giresun'dur. Bu iller içerisinde en fazla üretim alanına ve üretime miktarına sahip olan il Ordu (%33)'dur. Çay üretiminde öne çıkan iller sırasıyla Rize, Trabzon, Artvin ve Giresun illeridir. Bu iller içerisinde en yüksek üretim payına sahip olan il Rize (%63)'dir.

Elma üretiminde dikkat çeken illerimiz sırasıyla Amasya, Bolu, Samsun ve Tokat'tır. Bu iller içerisinde Amasya ili %20'lik payla Karadeniz Bölgesinde elma üretimi ile ilk sırayı almaktadır. Kiraz yetiştiriciliğinde ise en fazla üretim miktarına sahip olan iller Amasya, Çorum ve Tokat'tır. Bu iller içerisinde %44'lük payla Amasya ili üretim de ilk sırada yer almaktadır. Vişne üretiminde Karadeniz Bölgesinde en fazla paya sahip olan ilimiz Tokat (%44), şeftali üretiminde ise bölgede ön plana çıkan iller sırasıyla Samsun (%44), Tokat (%28) ve Amasya (%16)'dır. Çizelge 5'te görüldüğü gibi sert ve yumuşak çekirdekli meyvelerin bölgede özellikle Tokat ve Amasya illerinde yoğun olarak yetiştiriciliği yapılmaktadır. Karadeniz Bölgesi'nde üzüm üretimi en fazla Tokat (%60) ve Çorum (%19) illerinde yapılmaktadır. Kivi üretiminde en fazla paya sahip iller Rize (%32) ve Ordu (%28)'dur. Sert kabuklu meyve türlerinden ceviz üretiminde en fazla paya sahip olan il Çorum (%17); kestane üretiminde en fazla üretim payına sahip olan illerimiz ise Sinop (%28) ve Bartın (%23)'dir.

## SONUÇ

Karadeniz Bölgesi'nin Türkiye meyve yetiştiriciliğindeki üretim alanı ve üretim miktarlarının ortaya konulduğu bu makalede istatistik veriler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Genel olarak Türkiye meyve üretim alanı ve üretim miktarındaki payına bakıldığında önemli bir yere sahip olduğu

görülen Karadeniz Bölgesi'nin meyveciliği ile ilgili aşağıda belirtilen tespitler yapılmıştır.

Karadeniz Bölgesi meyve yetiştiriciliğinde fındık ve çay bölge için en önemli türlerdir. Çayın % 100'ü ve fındığın % 66'sı Karadeniz Bölgesi'nde üretilmektedir. Yaşlanmış olan fındık ve çay bahçelerinin daha yüksek ve kaliteli verim alınabilmesi için ismine doğru çeşitlere ait fidanlarla yenilenmesi bölge çiftçileri ve meyveciliği için yararlı olacaktır.

Karadeniz Bölgesi'nde özellikle Amasya ve Tokat illerinin meyvecilik için uygun ekolojik koşullara sahip olması ve ürünlerin değerlendirilmesi açısından da tarım sanayisinin gelişmesi bu illerdeki hem üretim alanını hemde üretim miktarını artırmaktadır. Bölgede üzüm ve üzümü meyve türlerinden özellikle yöreye uygun olan çilek, üzüm ve kivinin, sert kabuklulardan ise fındık ve cevizin yetiştiriciliğine gereken önemin verilmesi bu türlerin bölgede yetiştiricilikteki payının artırılmasını sağlayacaktır.

Özellikle arazi yapısının tarıma çok elverişli olmadığı yada küçük alanlarda bölge halkının da ekonomik anlamda gelir elde edebileceği bodur meyveciliğe yönelik yetiştiricilik sistemlerinin uygulanması bölge meyveciliğine katkı sunacaktır. Bu yetiştiricilik sistemlerinin seçiminde bölgeye uygun tür ve çeşitler ile uygun anaç ve çeşit seçimi yapılmalıdır.

Sonuç olarak Karadeniz Bölgesi'nin, meyvecilik için iklim ve toprak koşullarının uygun olması, üretim alanlarının fazla olması, bölgedeki ürünlerin değerlendirilmesi açısından tarım sanayisinin (özellikle meyve suyu) gelişmiş olması ve verimli ovalara sahip olması dolayısıyla meyve yetiştiriciliği açısından ekonomik olarak önemli bir yere sahip olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Ağaoğlu YS, Çelik H, Çelik M, Fidan Y, Gülşen Y, Günay A, Halloran N, Köksal Aİ, Yanmaz R, 2015. Genel Bahçe Bitkileri (Güncelleştirilmiş 7. Baskı). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, Yayın No: 1630. Ankara, 369 s.
- Akbulut M, Karataş A, Yazıcı K, Bakoğlu N, Büyükdinç DT, Göksu B, 2015. Karadeniz Bölgesi'nde Bahçe Bitkilerinin Mevcut Durumu ve Potansiyeli. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 8 (2): 33-37.
- Anonim 2017. Karadeniz Bölgesi. <http://www.cografya.gen.tr/egitim/bolgeler/karadeniz.htm>. (Erişim tarihi: 10.10.2017)
- Beyhan Ö, Şimşek M, 2007. "Kahramanmaraş Merkez İlçe Bademlerinin (*Prunus amygdalus* L) Seleksiyon Yoluyla Islahı Üzerinde Araştırmalar.", Bahçe Dergisi, Cilt No: 36(1-2), 11-18,

- FAOSTAT 2017. Statistical Yearbook of the Food and Agricultural Organization. [www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e03.pdf](http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e03.pdf) (Erişim tarihi: 15.02.2018)
- Öztürk A, Karabulut B, 2017. Karadeniz Bölgesi'nde Organik Bitkisel Üretim. Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(13): 1705-1713.
- Şimşek M, Kara A. 2016. Diyarbakır Meyvecilik Potansiyeline Genel Bir Bakış. Uluslararası Diyarbakır Sempozyumu. 2-5 Kasım 201, Diyarbakır (Basımda).
- Şimşek M, Gülsoy E, 2017. Güneydoğu Anadolu Bölgesinin Nar (*Punica granatum* L.) Potansiyeli Konusunda Bir Araştırma. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(2), 131-141.
- TÜİK 2017. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul> (Erişim Tarihi: 15.02.2018)

## Kapsaisin ve Tarımda Kullanımı

Levent ARIN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Kapsaisin *Capsicum* türlerinde büyük oranda meyvede bulunan ana acılık bileşenidir. Acılık kalıtsal bir özelliktir, ancak kültürel uygulamalar ve çevre faktörlerinden de etkilenir. Sadece baharat ve lezzet verici olarak değil aynı zamanda farmakolojik ve fizyolojik etkileri nedeniyle medikal ve tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Kapsaisinden özellikle organik tarımda böcek ve akar gibi zararlılar için uzaklaştırıcı özelliğinin yanında bazı patojenik mantar ve bakterilere karşıda yararlanılmaktadır. Ancak, metabolizması, taşınımı ve bitki gelişimi üzerine etkisiyle ilgili bilgiler sınırlıdır. Bu makalede günümüze kadar kullanıla gelen kapsaisin ile ilgili kısa bilgi verilmiş ve bazı araştırma sonuçları sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Biber, acılık, organik tarım.



## Capsaicin and Its Using in Agriculture

**ABSTRACT:** Capsaicin, existing in fruit, is the major pungent component of *Capsicum* spp. Pungency is a hereditary feature but is also influenced by environmental factors and cultural applications. It does not only add flavor and spice to the food but also useful for medical or therapeutic purpose due to pharmacological and physiological effects in human. In addition to its repelling property for pests such as insects and mites, it is used against some pathogenic fungi and bacteria, especially in organic agriculture. However there is limited information on its metabolism, its transport, and its impact on plant growth In this paper, it is given short information about capsaicin which used since ancient time, and results of some investigations dealing with capsaicin are reviewed.

**Keywords:** Pepper, pungency, organic agriculture.

<sup>1</sup> Levent ARIN (0000-0002-0193-9912), Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Tekirdağ, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Levent ARIN, larin@nku.edu.tr

## GİRİŞ

Acı (Şili) biber Dünya'nın farklı yörelerinde farklı adlarla anılır. Sıklıkla 'red chile', 'chilli pepper', 'hot red pepper', 'tabasco', 'paprica', 'cayenne' vb olarak isimlendirilen *Capsicum* cinsi içindeki biberler *Solanaceae* familyasında yer alır. *Capsicum* adı, Latin kökenli Yunanca yakıcı, acı anlamındaki 'Kapto'dan gelmektedir. Türlerin orijin merkezi olarak Kolombiya'nın içlerine kadar uzanan Meksika'nın güneyi olduğu bildirilmektedir. Garcilaso de la Vega tarafından 1609 yılında yazılan 'El Inca' adlı kitapta acı biberin yaygın hatta günlük kullanıldığından bahsedilmektedir. Şili biber orta Amerika'da çok erken dönemlerde kültüre alınan bitkilerden biridir. Tehuacan vadisi (Meksika)'ndeki arkeolojik veriler şili biber tüketiminin mısır ve fasulye tarımının çok öncesine dayandığını göstermektedir. Arkeologlar yabani biberin MÖ 7 000'de doğadan toplanarak yendiğini ve muhtemelen MÖ 5 200 - 3 400 yıllarında Amerikan yerlileri tarafından kültüre alındığını göstermişlerdir. Kristof Kolomb'un şili biberi ilk gören Avrupalı olduğuna ve Avrupa'da baharatların çok önemli olduğu o dönemde kara bibere alternatif bir doğal kaynak aradığına inanılır. *Capsicum*, Kolomb tarafından İspanya'ya götürülmüş ve 15. yy.'ın ortalarında, baharat ve medikal amaçlı olarak güney ve orta Avrupa'da yetiştirilmeye başlanmıştır. Şili biber Portekizliler tarafından Hindistan'a götürülmüş ve soğuk bölgelere göre daha fazla acılığın görüldüğü Hindistan, Afrika ve tropik Amerika'ya yayılmıştır (Basu ve De, 2003; Muchena, 2009).

Acı biber tarihsel olarak çok farklı şekillerde kullanılmıştır. İlk ve en yaygın kullanım nedeni keskin acı özelliğidir. Şili biberden sadece gıdalarda tat verici olarak değil, aynı zamanda gıdalarda bozulmayla ortaya çıkan kötü tat ve kokuları gidermek içinde faydalanılmıştır. Eski kültürlerde tuzun yarattığı etkiye benzer şekilde gıdaların muhafazasında da kullanılmıştır. Daha sonraları şili biberden tıbbi amaçla yararlanılmış ve ilaç olarak diğer bitkilerle de karıştırılmıştır (Basu ve De, 2003; Mortensen ve Mortensen, 2009). Amerikan yerlilerinin işgalcilere karşı silah olarak biber dumanından faydalandıkları bildirilmektedir (Cordell ve Araujo, 1993).

### Biberde Kapsaisin Oluşumu

Acı biberdeki ana fitokimyasal kapsaisinoidlerdir (Othman ve ark., 2011; Dias, 2012). Acılık kalıtsal

bir özellik olup, C lokusundaki bir dominant allel gen kapsaisinoid birikiminden sorumludur. Bununla birlikte C lokusu sadece acılığın var ya da yok olduğunu belirler. Acılığın derecesi kantitatif kalıttır ve çevre faktörlerinden etkilenir (Zewdie ve Bosland, 2000).

*Capsicum* türlerinin meyvelerindeki kapsaisinoidler, genotipe, gelişme dönemi ile yetiştirme ve çevre koşullarına bağlı olarak farklı miktarlarda bulunur (İşlek, 2009; Rahman ve Inden, 2012). Kapsaisinoidler meyvenin plasentasında sentezlenir ve yaklaşık %90'ı perikarpıda (meyve), %10'u da tohumda bulunur. Kapsaisinoidler içersinde en önemli acılık maddesi kapsaisindir (%69). Diğerleri ise dihidrokapsaisin (%22), nordihidro-kapsaisin (%7), homokapsaisin (%1) ve homodihidro-kapsaisindir (%1) (Kadakal ve ark., 2001). Kapsaisin ve dihidrokapsaisin, *C. annuum* L. türlerinde %77-90, *C. frutescens* türlerinde %89-98 oranında bulunur (Govindarajan ve ark., 1987). Iwai ve ark. (1979) tarafından biberde çiçeklenmeden itibaren 10 gün aralıklarla 10. günden 50. güne kadar kapsaisinoid oluşumu ve değişimi izlenmiştir. Kapsaisinoid ilk olarak çiçeklenmeden 20 gün sonra belirlenmiş ve 40. günde maksimum seviyeye ulaşmış ve daha sonra göreceli olarak azalmıştır. Kapsaisinoidler içinde en çok kapsaisin (%60) tespit edilirken bunu dihidrokapsaisin izlemiştir. Farklı meyve gelişim dönemlerinde kapsaisinoid kompozisyonunda önemli değişimler görülmemiştir. Bitkide kapsaisinoid birikiminde sıcaklık, aydınlanma süresi ve gübreleme gibi (özellikle ilk ikisi önemli) yetiştirme koşulları etkili olmaktadır. Genel olarak türler, kuru ağırlık bazında 0.22-20.00 mg g<sup>-1</sup> kapsaisinoid içerir (Thomas ve ark., 1998). Kapsaisin ve dihidrokapsaisin meyvedeki tüm kapsaisinoidlerin %80-90'ını oluşturur. Toplam kuru ağırlık bazında acı çeşitler %0.3 ile %1 kapsaisinoid içerirken, orta acılar %0.3-0.01 ve az acılar %0.01-0.003 değerlerindedir (Barbero ve ark., 2006). Ülkemizdeki bir çalışmada Kahramanmaraş ve Urfa yöresinden toplanan Maraş, Süs, Cin ve İsoot biberlerinde (Şili) ana acılık komponenti olan kapsaisin, dihidrokapsaisin ve nordihidro-kapsaisin miktarları belirlenmiştir. Maraş'ın kapsaisin, dihidrokapsaisin ve nordihidro-kapsaisin içeriği sırasıyla 0.81-1.42, 0.38-0.70 ve 0.01-0.04 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunurken, Süs, Cin ve İsoot biberlerinin meyvelerinde toplam kapsaisinoid sırasıyla 2.11, 4.70 ve 0.55 mg g<sup>-1</sup>, tohumlarında ise 0.63, 1.70 ve 1.60 mg g<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir (Poyrazoğlu ve ark., 2005). Biberde acılık, Scovill Heat Units (SHU)

ya da mg L<sup>-1</sup> kapsaisin olarak sınıflandırılmaktadır (Kraikruan ve ark., 2008). Analitik enstrümanların hızlı gelişimiyle geleneksel duyu analizler yerine objektif olarak kapsaisinoidi belirlemek için birçok metot geliştirilmiştir. Halihazırda tercih edilen metotlar; Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Gaz Kromatografisi (GC) ve Kütle Spektroskopisi (MS)'dir.

Kapsaisin reseptör proteini (VRI) hücrelerde seçiciliği olmayan katyon kanalı görevi yapar. Hücre zarı üzerinde bulunur, sıcaklık ve kapsaisinoid bileşikler tarafından aktive edilerek Na ve K iyonlarının hücre içine alınımını artırır (Caterina ve ark., 1997; Jordt ve ark., 2003; İşlek 2009). Kapsaisin hem hücre zarı üzerinde hem de hücre içinde bulunan serbest radikalleri inaktif hale getirebilir ya da uzaklaştırabilir (Kogure ve ark., 2002; İşlek, 2009).

### Kapsaisinin Özellikleri ve Kullanımı

İlk defa P.A. Bucholtz 1816'da kapsaisin molekülünü izole etmiş ve saflaştırmıştır. 1878'de Endre Hogyes bu maddenin mukoza membranlarına temas ettiğinde yanma hissi uyandırdığını ve mide salgısında bir artışa yol açtığını rapor etmiştir. 1930'da E. Spath ve F.S. Darling kapsaisin molekülünü sentezleyen ilk bilim adamlarıdır (Mortensen ve Mortensen, 2009).

Kapsaisinin hayvan repellenti ve zararlılara karşı kullanımı ilk olarak 1962 yılında ABD'de Çevre Koruma Ajansı tarafından kayıtlanmıştır (Anonymous, 2015). Ayrıca ABD'de su nakil boruları ve tekne su altı kesimindeki organizmalara karşı ve tohum zararlıları için önleyici olarak kapsaisin içerikli materyaller patent almıştır (Fisher, 1993; Neumann, 2004).

Kapsaisin (Trans-8-methyl-N-vanillyl-6-nonenamide), kimyasal formülü C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> olan acı, yakıcı, beyaz ve kokusuz proalkaloid bir maddedir. Saf bir madde değildir, bazı amidlerin karışımı halindedir (Şalk ve ark., 2008; Tütüncü ve Özfiliz, 2011). Kapsaisin güçlü bir alkaloid olup soğuğa ve sıcağa karşı dirençlidir (biber pişirildiğinde ve dondurulduğunda aktivitesini kaybetmez) (İşlek, 2009). Kapsaisinoidler C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> dallanması gösteren yağ asitlerinin ve vanillylamin bileşiklerinin asit amit türevleridir. Suda çözünmeyen kapsaisin, ancak benzer hidrokarbon molekülleri ya da belli proteinlerle çözülebilir. Yağ ve alkoller çözücü olarak iyi bir seçimdir. Örneğin süt ve yoğurt gibi hayvansal ürünler, süt proteini kasein yağlı kapsaisin moleküllerini çözebileceğinden etkilidir (Mortensen

ve Mortensen, 2009). Kapsaisinin balıklara etkisiyle ilgili bilgi yokken, bal arısı ve faydalı böceklere toksik olduğu kabul edilir (Anonymous, 2015). Kuşlar kapsaisinoidlere duyarlı olmadığından biberi tükettiklerinde memelilerde görülen irrite edici etki görülmemiştir. Sindirim sisteminden geçen tohumlar eğer uygun koşullara denk gelirse çimlenebilmektedir. Bu durum biber tohumlarının dağılımında kuşların önemli rolüne işaret etmektedir (Tewksbury ve Nabhan, 2001; Mortensen ve Mortensen, 2009).

Kapsaisinoidler, insanda birçok aktiviteye yol açmaktadır. Kapsaisinin çok güçlü antioksidan, anti-mutajenik ve tümör önleyici olduğu bulunmuştur. Keza anti-inflamatuar özelliği gösterilmiştir. Kapsaisin ağrıya karşı analjezik etki gösterir ve kardiyovasküler ve solunum sistemini uyarır. Keza patojenik bakterilere karşı antimikrobiyal etki gösterir (Muchena, 2009; Luo ve ark., 2011). Kapsaisin içeren acı biber, temas sonucu göz, boğaz ve burunda oluşturduğu tahriş ve ağızda oluşturduğu yanma hissi dışında metabolizmayı hızlandırır ve yağ metabolizmasını düzenler. Kapsaisin kısa süreliğine kendini iyi hissetmeye sebep olacak endorfin salgısını artırır ve yüksek dozda alındığında ağrının şiddetini azaltabilir.

Kapsaisin bileşikler endüstriyel ve medikal amaçlarla yoğun olarak kullanılmaktadır. Gıda olarak salça ve sos malzemelerinin yapımında, antikanser, antioksidan, ağrı kesici özellikleriyle medikal amaçlı, saç dökülmesini engelleyici etkisiyle kozmetik alanında kullanımları vardır (Gonzalez ve ark., 2011; Dias, 2012). Uçuk ve zonanın sebep olduğu ağrıyı gidermek, kas ve eklem ağrılarında rahatlatma sağlamak için kullanılan jel ve kremlerin içine dahil edilmektedir (Surh, 2002). Medikal amaçlı kullanılan ağrı giderici bantlarda kapsaisin konsantrasyonu genellikle %0.025-0.075 arasındadır (Anonymous, 2015). Kapsaisin ile ilişkisi net olmasada, biber tüketiminin daha yüksek olması nedeniyle Tayland'ta diğer Asya ülkelerine ve Meksika'da ABD'ye göre sindirim sistemi kanser vakalarına daha az rastlanıldığı bildirilmektedir. Özellikle Japonya ve Çin'deki araştırmalar doğal kapsaisinin lösemi hücreleri gelişimini inhibe ettiğini göstermiştir (Mortensen ve Mortensen, 2009).

Kapsaisinden elde edilen biber gazının (sprey) toplumsal olaylarda müdahale ya da savunma amacıyla bilinen kullanımı yanında kapsaisinin odun endüstrisinde, teknelerin bakımında vb. amaçlarla



kullanımında vardır. Örneğin, biber tohum ekstraksiyonu sonrası atık ürün olarak kalan meyve suyu (Rocoto çeşidi) ve Habanero biberden ekstrakte edilmiş ticari capsicum oleoresin, odunda renk bozulmasına yol açan *Sphaeropsis sapinea* ve *Leptographium procerum* mantarlarına karşı etkinliği test edilmiştir. Her ikisinin de orta derecede antifungal aktivite gösterdiği, biber ile *Lactobacillus casei* kombine edildiğinde inhibisyon etkisinin yüksek olduğu ve *L. casei*'li %25 Şili biber suyunun fungusların gelişimini durdurduğu belirlenmiştir (Singh ve Chittenden, 2008). Teknelerde zehirli boya yerine kullanılabilir kapsaisinin çevresel risk değerlendirilmesinin yapıldığı bir çalışmada, kapsaisinin aerobik koşullarda biyolojik ayrışmaya uğradığı belirtilmektedir. Ayrışma, biyoakümülyasyon, toksidite ve sedimentte birikim analizi sonuçlarına göre liman ve marina ortamında düşük risk göstermesi nedeniyle kapsaisinin teknelerdeki alg ve organizmalardan korunmak amacıyla kullanılabilirliği ifade edilmiştir (Wang ve ark., 2014).

### Tarımda Kapsaisin Kullanımı

Dokuz biber çeşidinden alınan süzüntülerin 6 yabancı ot türünde çimlenme ve kök gelişimi üzerine etkisi test edilmiştir. Çeşitlere göre fenolik bileşiklerin farklı olduğu ve allelopatik etkinin toprakların farklı toksik kapasiteleri ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Gonzales ve ark., 1997).

Kapsaisinin insektisit olmadığı, ancak kapsaisinoid içeriğine göre kitinaz gibi bazı bitki defans enzim seviyelerinde görülen artışa bağlı olarak bazı fungal patojenlere karşı dayanıklılığı teşvik edebildiği belirtilmiştir (Crombie, 1999).

Curtis ve ark. (2000), kuş yemi olarak kullanılan tohumları önemli miktarda tüketen boz sincap (*Sciurus carolinensis*)'a karşı halen etkili bir koruyucu yöntemin olmaması nedeniyle caydırıcı olması amacıyla ayçiçeği tohumlarını kabukta 40 000 SHUs (2 424 ppm) ve içte 2 000 SHUs (121 ppm) acılık olacak şekilde kapsaisin oleoresin ile muamele etmiş ve New York'ta 3 lokasyonda teste tabi tutmuştur. Kapsaisin ile muamele, boz sincabın hem tükettiği tohum miktarını hem de beslenme için harcadığı süreyi kısaltmıştır. Sonuç olarak 40 000 SHUs'de kapsaisin oleoresin ile muamele edilmiş tam ayçiçeği tohumları sincapların tohumla beslenmesini etkin şekilde engellemiştir. Ayrıca bu tekniğin tohumlarda kayba yol açan Amerikan siyah ayısı (*Ursus americanus*) ve diğer memeliler için de kullanılabilirliği ifade edilmiştir.

Doğal pestisitlerin [Garlic barrier, Hot pepper wax (acı biber), Organica neem oil, Neem Azal T/S, Herba vetyl, Savona, Arap sabunu, Şap, Nişasta, Sodyum bikarbonat, Isırgan otu ve Tütün] önemli zararlılar olan yaprak bitleri, beyaz sinekler ve kırmızı örümceklere karşı laboratuvar ve sera hıyar üretiminde etkinliklerinin test edildiği çalışmada, Hot pepper wax'ın iki aya yakın süreyle zararlıları uzaklaştırdığı belirlenmiştir (Madanlar ve ark., 2000).

New Mexico (ABD)'da tavşanlar için uzaklaştırıcı olarak kapsaisinoidin etkisi marulda test edilmiştir. Sonuçlara göre kapsaisinoid tavşanların beslenmesini azaltmıştır. Muhtemelen diğer memeliler gibi tavşanlarında kokuyla kapsaisinoidi belirleyecek özel bir reseptöre sahip olduğu ve ticari üretim alanlarında dikkatli olmak kaydıyla bazı hallerde tavşan repellenti olarak kapsaisinoidin kullanılabilirliği ifade edilmiştir (Bosland ve Bosland, 2001).

Tavuk rasyonuna kırmızı acı biber (kapsaisin) ilavesinin metabolizma üzerinde uyarıcı etki yaptığı, karaciğer enzim aktivitesini arttırdığı ve yağların yakılmasını kolaylaştırarak döl ve yumurta verimini yükselttiği görülmüştür (Özfiliz ve ark., 2002).

Kato-Noguchi ve Tanaka (2003), farklı dozlardaki kapsaisinin 6 farklı bitki türünde bitki gelişimi üzerine etkisini belirlemişlerdir. Kapsaisin genel olarak tüm türlerde çimlenme, kök ve sürgün gelişimini geriletmiştir. Örneğin marul tohumlarına uyguladıkları 3 mM'den yüksek konsantrasyonlar çimlenmeyi baskılamış, kök gelişimi 0.1 mM'den ve sürgün gelişimi 0.3 mM'den yüksek konsantrasyonlarda inhibe olmuştur. Kapsaisinin bu özelliğinden (allelopati) tarımsal amaçlı yararlanılabileceği ifade edilmiştir.

Agrokimyasal olarak kapsaisinoidlerin orta düzeyde antimikrobiyal ve antifungal etki gösterdiği ve kitinaz gibi bitki defans mekanizmasını harekete geçiren bazı enzimlerin seviyesinde artışa yol açarak fungal patojenlere karşı rezistanslığı teşvik ettiği bildirilmiştir (Diaz ve ark., 2004).

Siddiqui ve Zaman (2005) tarafından yürütülen bir çalışmada, biberin (*Capsicum annuum* L.) sulanmasıyla oluşan drenaj suyu %25, 50 ve 75 oranında seyreltilmiş ve maş fasulyesi (*Vigna radiata* L.) tohumları 10 dk süreyle bunlarla muamele edilmiş ve 15 gün sonra çimlenme oranı, kök ve sürgün uzunluğu belirlenmiştir. Analizler için örnekler uygulamadan 0, 6, 12, 24 ve 48

saat sonra alınmıştır. Deneme sonuçlarına göre %50 ve %75 oranında seyreltilmiş çözeltilerin, tohumların çimlenmesini inhibe ettiği ve kök ve sürgün gelişiminin olumsuz etkilendiği belirlenmiştir. Bu engelleyici özellik uygulamadan 6 saat sonra görülmeye başlanmıştır.

Antonious ve ark. (2007), kurutulmuş bitki ve ekstraktlarının gelişmekte olan birçok ülkede lif ve gıda bitkilerini böceklerden korumak için çiftçilerce kullanılmakta olduğunu ve günümüzde sentetik pestisitlerin zararlı kalıntıları nedeniyle zararlı kontrolünde doğal ürünlerin kullanımının tercih edildiğini vurgulayarak, bu amaçla önceki çalışmalarda şili biber tozunun soğan sineğinin (*Delia antiqua*) yumurta bırakmasını engellemek için kullanıldığını, kapsaisin dikeni kurt (*Earias insulana*) larva gelişimini azalttığını ve oleresinden pamuk zararlılarında repellent olarak faydalandığını belirtmektedir. Yürüttükleri çalışmada ise lahana kelebeği tırtılı [*Trichopulsia ni* (Hübner)] ve kırmızı örümceğe [*Tetranychus urticae* (Koch)] karşı *Capsicum chinense*, *C. frutescens*, *C. baccatum*, ve *C. annuum* (24 hat) meyve ekstraktların insektisit ve akarisit etkileri test edilmiştir. Meyve ekstraktlarının minimum kapsaisin ve dehidrokapsaisin seviyesinin ortalama 0.02 ile 0.005 µg g<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir. PI-241675 (*C. frutescens*) ve PI-310488 (*C. annuum*) hatları kırmızı örümceğe karşı uzaklaştırıcı etki gösterirken, lahana kelebeği larvalarında en yüksek ölüm (%94) PI-593566 (*C. annuum*) hattından elde edilen ekstrakt uygulamasında tespit edilmiştir. Sonuçlara göre, biber meyvelerinden elde edilen ham ekstraktların sentetik insektisit ve akarisitlere alternatif, kolay parçalanan doğal ürünler geliştirme potansiyelinin olduğu ve bitki korumada repellent olarak meyve ve yapraktaki zararı önleme ve yumurta bırakmayı engellemede kullanılabileceği bildirilmiştir.

Antraknoza sebep olan *Colletotrichum capsici*'ye karşı farklı şili biberi kültür çeşitlerinin etkilerinin test edildiği bir çalışmada, patates dekstroz agar (PDA) ortamında konidyumlar 0, 25, 50, 100 ve 200 mg L<sup>-1</sup> kapsaisin içeren kaplarda çimlendirilmiştir. Her bir ortamda yaklaşık 400 konidyum içeren çözeltiler 25 °C sıcaklık ve %70 nemde, ışık ortamında 5, 6, 7 saat süreyle tutulmuştur. Kapsaisin içermeyen ortamda 6 saat sonra %96 konidyum çimlenmesi görülürken 25 mg L<sup>-1</sup> kapsaisin içeren PDA'da sadece %53 çimlenme

görülmüştür. 100 ve 200 mg L<sup>-1</sup> kapsaisinli PDA'da *C. capsici* konidyumlarının çimlenmesi tamamen inhibe olmuştur (Kraikruan ve ark., 2008).

Kök ur nematodları bitkisel üretimde zarar oluşturan en önemli canlılardır. Son yıllarda nematodlara karşı kimyasal yerine çevre gıda güvenliği ve hayvan hakları çerçevesinde alternatif nematod kontrol yöntemleri araştırılmaktadır (Ntalli ve ark., 2012).

Farklı toprak ve iklim koşullarına sahip Akdeniz'de nematosis etkili bitkilerin gözden geçirildiği bir çalışmada Neves ve ark. (2009), sera domates üretiminde kök ur nematodlarına (*Meloidogyne javanica*) karşı sarımsak, hardal ve acı biber (*C. frutescens*) ekstraktlarının etkilerini test etmişlerdir. Sonuçlara göre, gal sayısı kullanılan preparatların hepsinde kontrole göre azalmıştır. Kök başına en yüksek yumurta ve gal sayısında azalma 400 ppm'lik acı biber ekstraktında görülmüştür.

Flesar ve ark. (2010), bal arılarında ciddi, yaygın bir hastalık olan gram pozitif bakteri *Paenibacillus larvae*'nin neden olduğu Amerikan yavru çürüklüğü (AFB)'ne karşı, antibiyotik kullanımına alternatif olabilecek farklı kimyasal sınıftaki (flavonoid, alkaloid, terpenoid) 26 doğal bileşik ve 19 bitki ekstraktının antibakteriyel özelliklerini araştırmışlardır. Doğal bileşikler içerisinde en güçlü antibakteriyel etki, sanguinarin'i (MIC 4 µg ml<sup>-1</sup>) takiben kapsaisin de (MIC 32 µg ml<sup>-1</sup>) içinde yer aldığı 4 bileşikte görülmüştür (MIC: Minimum engelleyici konsantrasyon). Kapsaisin gibi bitkilerden elde edilen bileşikler *P. larvae*'ye karşı önceki çalışmalarda rapor edilen diğer preparatlardan çok daha düşük MIC değerleri göstermiştir. Kapsaisin LD<sub>50</sub> değerinin 100 µg arı<sup>-1</sup> olması nedeniyle bitkilerden elde edilen bu ürünlerin arılara düşük toksiditeleri ve bakteri gelişimini inhibe edici özellikleri nedeniyle alternatif kullanım potansiyeline sahip olduğu ifade edilmiştir.

Solanaceae familyası üyelerinde ve acı biber meyvelerinde de beslenme kabiliyetindeki birkaç zararlıdan olan Tütün tomurcuk kurdu -*Helicoverpa assulta* (Lepidoptera: Noctuidae), aynı familya içindeki diğer zararlı türlerle kapsaisine toleranslık bakımından karşılaştırılmıştır. Çalışmada kapsaisin *Capsicum* bitkilerinde görülmeyen zararlılara karşı defansif allelokimyasal olarak rol oynayabileceği ileri sürülmüştür (Ahn ve ark., 2011).

Kapsaisinin biyokimyasal pestisit olarak, kuş, hayvan ve böcek repellenti şeklinde kullanılabildiği belirtilmiştir (Chinn ve ark., 2011).

Arın (2016) tarafından yürütülen bir çalışmada, kapsaisinin farklı dozlarının tohum ve fide uygulamaları ile iki biber çeşidinde çimlenme/çıkış, fide gelişimi ve verimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Sonuçlara göre, 0.1 ppm kapsaisin ile muamele edilen tohumlar kontrolden daha erken ve daha yüksek çimlenme ve çıkış oranı göstermiştir. Keza 6 aylık depolama sonrasında da tohumların çimlenme özelliklerinde bir kayıpla karşılaşılmaştır. Fide uygulamalarında ise 1.0 ppm kapsaisin uygulananlardan kontrole göre daha iyi sonuçlar alınmıştır.

## SONUÇ

Kapsaisin, günümüzde gıda, sağlık ve kozmetik alanlarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Tarımsal anlamda ise repellent olarak faydalanılmaktadır. Ayrıca yukarıda örnekleri aktarıldığı gibi bazı patojen bakteri, fungus ve zararlılara karşı kullanımıyla ilgili bildirişler mevcut iken bitkilerde kapsaisin metabolizması, taşınım ve dağılımı ile ilgili bilgiler yetersizdir (Anonymous, 2015). Oysa kapsaisinin bitkilerdeki etki mekanizmasının aydınlatılması ve bitkilerde farklı amaçlarla kullanılabilirliğinin araştırılması yeni gelişmelerin önünü açacaktır.

## KAYNAKLAR

- Ahn SJ, Badenes-Perez FR, Heckel DG, 2011. A host-plant specialist, *Helicoverpa assulta*, is more tolerant to capsaicin from *Capsicum annuum* than other noctuid species. *Journal of Insect Physiology*, 57(9): 1212-1219.
- Anonymous, 2015. Capsaicin Technical Fact Sheet. National Pesticide Information Center. [http://npic.orst.edu/factsheets/Capsaicin\\_tech.pdf](http://npic.orst.edu/factsheets/Capsaicin_tech.pdf). (Erişim tarihi: 20.11.2015).
- Antonious GF, Meyer JE, Rogers JA, Hu, YH, 2007. Growing hot pepper for cabbage looper, *Trichopulsia ni* (Hübner) and spider mite, *Tetranychus urticae* (Koch) control. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42, 559-567.
- Arın L, 2016. Kapsaisinin biberde (*Capsicum annuum* L.) çimlenme, çıkış ve bitki gelişimine etkileri. Tübitak Proje No: 114O871, 57 s.
- Barbero GF, Palma M, Barroso CG, 2006. Pressurized liquid extraction of capsaicinoids from peppers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(9): 3231-3236.
- Basu SK, De AK, 2003. *Capsicum*: historical and botanical perspectives. (Edited by A.K. De) *Capsicum*, The Genus *Capsicum*. Taylor&Francis Ltd. London, 1-16.
- Bosland WK, Bosland PW, 2001. Preliminary field tests of capsaicinoids to reduce lettuce damage by rabbits. *Crop Protection*, 20, 535-537.
- Caterina MJ, Schumacher MA, Tominaga M, Rosen TA, Levine JD, Julius D, 1997. The capsaicin receptor: a heat-activated ion channel in the pain pathway. *Nature*, 389(23): 816-824.
- Chinn MS, Sharma-Shivappa RR, Cotter JL, 2011. Solvent extraction and quantification of capsaicinoids from *Capsicum chinense*. *Food and Bioprocess Technology*, 89, 340-345.
- Cordell GA, Araujo OE, 1993. Capsaicin: identification, nomenclature, and pharmacotherapy. *Annals of Pharmacotherapy*, 27(3): 330-336.
- Crombie L, 1999. Natural product chemistry and its part in the defence against insects and fungi in agriculture. *Pesticide Science*, 55, 761-774.
- Curtis PD, Rowland ED, Curtis GB, 2000. Capsaicin-treated seed as a squirred deterrent at birdfeeders. *Wildlife Damage Management Conferences*, p: 86-102, Oct. 5-8, 2000 State College, PA USA.
- Dias JS, 2012. Nutritional quality and health benefits of vegetables. *Food and Nutrition Sciences*, 3, 1354-1374.
- Diaz J, Pomar F, Bernal A, Merino F, 2004. Peroxidases and metabolism of capsaicin in *Capsicum annuum* L. *Phytochemistry Reviews*, 3, 141-157.
- Fisher KJ, 1993. Marine organism repellent covering for protection of underwater objects and method of applying same. USA Patent No: 5226380.
- Flesar J, Havlik J, Kloucek P, Rada V, Titera D, Bendar M, Stropnický M, Kokoska L, 2010. In vitro growth-inhibitory effect of plant-derived extracts and compounds against *Paenibacillus larvae* and their acute oral toxicity to adult honey bees. *Veterinary Microbiology*, 145, 129-133.
- Gonzales L, Souto XC, Reigosa MJ, 1997. Weed control by *Capsicum annuum*. *Allelopathy Journal*, 4(1): 101-110.
- Gonzalez AG, Palenius HGN, Alejo NA, 2011. Molecular biology of capsaicinoid biosynthesis in chili pepper (*Capsicum* spp.). *Plant Cell Reports*, 30, 695-706.
- Govindarajan VS, Rajalakshmi D, Chand N, 1987. Capsicum-production, technology, chemistry, and quality. Part IV. Evaluation of quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 25(3): 185-282.
- Iwai K, Suzuki T, Fujiwake H, 1979. Formation and accumulation of pungent principle of hot pepper fruits, capsaicin and its analogues, in *Capsicum annuum* var. *annuum* cv. Karayatsubusa at different growth stages after flowering. *Agricultural and Biological Chemistry*, 43 (12): 2493-2498.
- İşlek C, 2009. Serbest ve tutuklanmış *Capsicum annuum* L. hücre süspansiyon kültürlerinde kapsaisin üretimi üzerine bazı uyarıcıların etkisi., Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış).
- Jordt SE, Kemy DD, Julius D, 2003. Lessons from pepper and peppermint: the molecular logic of thermosensation. *Current Opinion in Neurobiology*, 13, 487-492.
- Kadalkal Ç, Poyrazoğlu E, Yemiş O, Artık N, 2001. Kırmızı biberlerde acılık ve renk bileşikleri. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7, 359-366.
- Kato-Noguchi H, Tanaka Y, 2003. Effects of capsaicin on plant growth. *Biologia Plantarum*, 47(1): 157-159.



- Kogure K, Goto S, Nishimura M, Yasumoto M, Abe K, Ohiwa C, Sassa H, Kusumi T, Terada H, 2002. Mechanism of potent antiperoxidative effect of capsaicin. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1573, 84-92.
- Kraikruan W, Sangchote S, Sukprakarn S, 2008. Effect of capsaicin of *Colletotrichum capsici* conidia. *Kasetsart Journal (Natural Science)*, 42, 417-422.
- Luo XJ, Peng J, Li YJ, 2011. Recent advances in the study on capsaicinoids and capsinoids. *European Journal of Pharmacology*, 650, 1-7.
- Madanlar N, Yoldaş Z, Durmuşoğlu E, Gül A, 2000. İzmir'de sebze seralarında zararlılara karşı doğal pestisitlerle savaş olanakları. Tübitak proje No: Tarp-2150, 45 s.
- Mortensen JM, Mortensen JE, 2009. The power of capsaicin. *Journal of Continuing Education*, 11(1): 8-13.
- Muchena JK, 2009. Studies of capsaicinoids contents of locally grown and commercial chilles using reversed-phase high performance liquid chromatography. East Tennessee State University, Master Thesis.
- Neumann R, 2004. Capsicum based seed coating and method of use. USA Patent Publication No: 20030056436.
- Neves WS, Freitas LG, Coutinho MM, Giaretta-Dalle mole R, Fabry CFS, Dhingra OD, Ferraz S, 2009. Nematicidal activity of extracts of red hot chilli pepper, mustard and garlic on *Meloidogyne javanica* in greenhouse. *Summa Phytopathologica*, 35(4): 255-261.
- Ntalli NG, Caboni P, 2012. Botanical nematicides in the mediterranean basin. *Phytochemistry Reviews*, 11(4): 351-359.
- Othman ZA, Ahmed YBH, Habila MA, Ghafar AA, 2011. Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in *Capsicum* fruit samples using high performance liquid chromatography. *Molecules*, 16, 8919-8929.
- Özfiliz N, Zık B, Altunbaş K, 2002. Tavuklarda kırmızı acı biberli rasyonla beslemenin karaciğer ve safra kesesi üzerine etkisinin histolojik yönden incelenmesi. *Gıda*, 27(3): 157-163.
- Poyrazoğlu ES, Yemiş O, Kadakal Ç, Artık N, 2005. Determination of capsaicinoid profile of different peppers grown in Turkey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1435-1438.
- Rahman MJ, Inden H, 2012. Effect of nutrient solution and temperature on capsaicin content and yield contributing characteristics in six sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivars. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 10, 524-529.
- Siddiqui ZS, Zaman AU, 2005. Effects of *Capsicum* leachates on germination, seedling growth and chlorophyll accumulation in *Vigna radiata* (L.) Wilczek seedling. *Pakistan Journal of Botany*, 37(4): 941-947.
- Singh T, Chittenden C, 2008. In-vitro antifungal activity of chilli extracts in combination with *Lactobacillus casei* against common sapstain fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62, 364-367.
- Surh YJ, 2002. More than spice: Capsaicin in hot chili peppers makes tumor cells commit suicide. *Journal of the National Cancer Institute*, 94(17): 1263-1265.
- Şalk A, Arın L, Deveci M, Polat S, 2008. Özel Sebzecilik. Onur Grafik Matbaa, İstanbul, 488 s.
- Tewksbury JJ, Nabhan GP, 2001. Seed dispersal; Directed deterrence by capsaicin in chilles. *Nature*, 412(6845): 403-404.
- Thomas BV, Schreiber AA, Weisskopf CP, 1998. Simple method for quantitation of capsaicinoids in peppers using capillary gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7): 2655-2663.
- Tütüncü Ş, Özfiliz N, 2011. Vanilloid reseptör 1 (VR1) (Capsaicin reseptörü). *Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 30(2): 53-60.
- Wang J, Shi T, Yang X, Han W, Zhou Y, 2014. Environmental risk assessment on capsaicin used as active substance for antifouling system on ships. *Chemosphere*, 104, 85-90.
- Zewdie Y, Bosland PW, 2000. Pungency of Chile *Capsicum annuum* L. fruits as affected by node position. *HortScience*, 35, 137-139.



## New Floristic Records for C2 Square in the Flora of Turkey\*

Yeliz DEĞERLİ<sup>1</sup>, Ömer VAROL<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this study, 13 taxa belonging to C2 square in the Flora of Turkey have been given as new records.

**Keywords:** C2 square, Flora of Turkey, Muğla, new square records.



<sup>1</sup> Yeliz DEĞERLİ (0000-0001-8983-1713), Ömer VAROL (0000-0001-5941-2390), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Muğla, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Yeliz DEĞERLİ, yldgrl@gmail.com

\* Makale 12-15 Eylül 2017 Edirne’de düzenlenen XIII. Uluslar arası Katılımlı Ekoloji ve Çevre Kongresinde poster olarak sunulmuştur.

## INTRODUCTION

Taxa was determined by using the data from Kızıldağ and Masa Mountain where within the borders of Menteşe district in Muğla province. Research area is located on C2 square according to Davis's grid system. In this study, 13 taxa have been determined as new records for C2 square. All taxa belong to the Spermatophyta section.

## MATERIALS AND METHODS

Identifications were made using Flora of Turkey and the East Aegean Islands (Davis 1965-1988; Güner et al., 2000). Whether identified plant samples are new record, that was determined by looking to other sources (Varol and Kaya, 2002; Yıldırım, 1997;1999;2005; Yıldırım and Akan, 1995). The names of taxa are arranged according to the Turkey Plant List (Vascular Plants) (Güner et al., 2012). Family, genus and species were given in alphabetical order. Plant samples that make up the subject of research are stored in the herbarium of Muğla Sıtkı Koçman University.

The abbreviations used in text are as follows:

E. Medit. Ele.: East Mediterranean Element

Ir.-Tur. Ele.: Irano-Turanian Element

Medit. Ele.: Mediterranean Element

Y.K.: Yeliz KIRDAL

M.İ.J.K.: Muğla Provincial Gendarmerie Command

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Amaryllidaceae

1. *Allium guttatum* Steven subsp. *sardoum* (Moris) Stearn

Muğla; Center, Kızıldağ south hillsides, 690-850 m, openings of *Pinus brutia* forest, 15.08.2010, Y.K. 985. Medit. Ele.

### Apiaceae (Umbelliferae)

2. *Berula erecta* (Huds.) Coville

Muğla; Center, Masa Mountain northeast hillsides, 700-750 m, openings of macchie, 13.06.2009, Y.K. 432; Muğla; Center, Kızıldağ south hillsides, 700-850 m, openings of macchie, 26.05.2010, Y.K. 874.

### Asteraceae (Compositae)

3. *Crepis vesicaria* L. subsp. *vesicaria*

Muğla; Center, Kızıldağ east hillsides, 750-900 m, openings of *Pinus brutia* forest, 17.05.2009, Y.K. 284.

Medit. Ele.

4. *Lapsana communis* L. subsp. *intermedia* (M.Bieb.) Hayek var. *intermedia*

Muğla; Center, Masa Mountain west hillsides, 690-850 m, openings of macchie, 30.05.2010, Y.K. 916.

5. *Xanthium spinosum* L.

Muğla; Center, Kızıldağ south hillsides, 750-800 m, openings of macchie, 02.10.2010, Y.K. 994.

### Boraginaceae

6. *Heliotropium lasiocarpum* Fisch. & Mey.

Muğla; Center, Kızıldağ south hillsides, 750-800 m, openings of macchie, 04.07.2010, Y.K. 960. Ir.-Tur. Ele.

### Capparaceae

7. *Capparis orientalis* Veill.

Muğla; Center, Masa Mountain south hillsides, 690-700 m, openings of macchie, 15.08.2010, Y.K. 973. Medit. Ele.

### Caprifoliaceae

8. *Valerianella balansae* V.A.Matthews

Muğla; Center, Kızıldağ north hillsides, 800-900 m, openings of *Pinus brutia* forest, 17.05.2009, Y.K. 298. E. Medit. Ele.

### Caryophyllaceae

9. *Silene conica* L.

Muğla; Center, valley between Kızıldağ and Masa Mountain, Kızıldağ east hillsides, 700-750 m, openings of macchie, 30.05.2009, Y.K. 361.

### Crassulaceae

10. *Sedum ochroleucum* Chaix subsp. *ochroleucum*

Muğla; Center, valley between Kızıldağ and Masa Mountain, Kızıldağ east hillsides, 700-750 m, openings of macchie, 30.05.2009, Y.K. 355; Muğla; Center, Masa Mountain east hillsides, 690-800 m, openings of macchie, 13.06.2009, Y.K. 394; Muğla; Center, Kızıldağ north hillsides, 800-850 m, openings of macchie, 14.06.2009, Y.K. 445; Muğla; Center, Masa Mountain west hillsides, 690-850 m, openings of macchie, 20.06.2009, Y.K. 465; Muğla; Center, Kızıldağ northeast hillsides, 700-850 m, openings of macchie, 13.06.2010, Y.K. 934.

### Fabaceae (Leguminosae)

11. *Trifolium stellatum* L. var. *xanthinum* (Frey) Bald.

Muğla; Center, Kızıldağ west hillsides, 690-900 m,

openings of *Pinus brutia* forest, 25.04.2009, Y.K. 141; Muğla; Center, Kızıldağ northwest hillsides, MİJK memorial forest, 850-900 m, openings of macchie, 25.04.2009, Y.K. 183. E. Medit. Ele.

Lamiaceae (Labiatae)

12. *Salvia candidissima* Vahl subsp. *candidissima*

Muğla; Center, Kızıldağ south hillsides, 690-850 m, openings of *Pinus brutia* forest, 26.05.2010, Y.K. 883. Ir.-Tur. Ele.

Urticaceae

13. *Urtica pilulifera* L.

Muğla; Center, Masa Mountain southwest hillsides, 800-850 m, openings of macchie, 08.05.2010, Y.K. 810. Medit. Ele.

Number of taxa in the list and distribution of taxa in Flora of Turkey and Turkey Plant List are given in Table 1.

**Table 1:** New Floristic Records for C2 Square in the Flora of Turkey and Turkey Plant List

Number of taxon	Distribution in Flora of Turkey	Distribution in Turkey Plant List
1	A1,A2,A3,B2,B9,C3,C4,C8	Marmara Region; Western Black Sea Section; Aegean Region; Upwards Murat-Van Section; Mediterranean Region
2	A1,A2,A3,A5,A9,B4, B5,B7,B9,C4,C6	Marmara Region; Middle Black Sea Section; Middle Kızılırmak and Konya Section; Upwards Fırat, Erzurum – Kars and Upwards Murat –Van Sections; Adana Section.
3	A1,A2,A6,A8,A9,B1	Çatalca-Kocaeli and Ergene Sections; Middle and East Black Sea Sections; Main Aegean Section
4	A1,A2,A3,A4,A5,A7,A8,A9,B1,B2,B6,B7,B8,B9,C4,C5, C6,C8	Marmara Region; Black Sea Region; Central West Anatolia Section; Upwards Sakarya Section; Middle and Upwards Kızılırmak Sections; Upwards Fırat, Erzurum-Kars and Upwards Murat-Van Sections; Adana Section; Dicle Section
5	A1,A2,A3,A4,A5,A6,A7,A9,B2,B4,B5,B7,B9,C4	Türkiye
6	A3,A4,A5,B7,B8,C4,C8	Çatalca-Kocaeli Section; Upwards Sakarya Section; Middle Kızılırmak Section; Konya Section; Dicle Section
7	C1,C3	Antalya Section
8	B1,B2,C4,C6	Aegean Region; Adana Section
9	A1,A2,A5,A6,B1,B3,B4,B10,C1	Marmara Region; Middle Black Sea Section; Aegean Region; Upwards Sakarya Section; Upwards Murat-Van Section
10		Istranca Section; Main Aegean Section; Middle Kızılırmak and Konya Sections
11	C1	Çatalca-Kocaeli Section; Main Aegean Section; Middle Fırat Section
12	A4,A5,A6,A7,A8,B5,B6,B7,B8,B9,C5,C6,C8,C9,C10	Black Sea Region; Central West Anatolia Section; Central Anatolia Region; East Anatolia Region; Mediterranean Region; Southeast Anatolia Region
13	A1,A2,A6,B1,C1,C3,C4,C5,C6	Çatalca-Kocaeli and Ergene Sections; Middle Black Sea Section; Main Aegean Section; Konya Section; Mediterranean Region

## CONCLUSIONS

Thirteen taxa belonging to C2 square in the Flora of Turkey have been given as new records. Of the

identified taxa, 4 are Mediterranean element, 2 are East Mediterranean element and 2 are Irano-Turanian element.

## REFERENCES

- Baytop T, 1998. İngilizce Türkçe Botanik Kılavuzu. İstanbul Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi yayınları, İstanbul. 375s.
- Donner J, 1990. Distribution Maps to P.H. Davis Flora of Turkey 1-10. Linzer biol. Beitr., 1-135, Linz.
- Davis PH, 1965–1985. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 1 - 9, University Press. Edinburgh, UK.
- Davis PH, Mill RR, Tan K, 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol.10, Edinburgh University Press. Edinburgh, UK.
- Güner A, Özhatay N, Ekim T, Başer KHC, 2000. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 11, Edinburg Unv. Press, Edinburg.
- Güner A, Aslan S, Ekim T, Vural M, Babaç MT, 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). İstanbul Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Flora Araştırmaları Derneği Yayını. 1290s.
- Varol Ö, Kaya E, 2002. C1 ve C2 Karelerinden yeni floristik kayıtlar. Ot Sistematik Botanik, 9, (2): 69-79.
- Yıldırım Ş, Akan H, 1995. New floristic records for the various squares in the flora of Turkey. Ot Sistematik Botanik Dergisi, 2(1): 125-131.
- Yıldırım Ş, 1997. The chorology of the Turkish species of Apiaceae family. Ot Sistematik Botanik Dergisi, 4(2): 105-128.
- Yıldırım Ş, 1999. The chorology of the Turkish species of Asteraceae family. Ot Sistematik Botanik Dergisi, 6(2): 75-123.
- Yıldırım Ş, 2005. The chorology of the Turkish species of Fabaceae (Leguminosae) family. Ot Sistematik Botanik Dergisi, 12(1): 117-170.

## Effect Of Astaxanthin On Rat Brains Against Oxidative Stress Induced By Cadmium:Biochemical, Histopathological Evaluation

Hurrem Turan AKKOYUN<sup>1</sup>, Aydın Şükrü BENGÜ<sup>2</sup>, Aykut ULUCAN<sup>2</sup>, Mahire Bayramoğlu AKKOYUN<sup>1</sup>, Suat EKİN<sup>3</sup>, Yusuf TEMEL<sup>4</sup>, Mehmet ÇİFTÇİ<sup>5</sup>

**ABSTRACT:** Aim of this study is to evaluate protective impact of Astaxanthin (AST) on rats with experimental brain injury induced with Cadmium (Cd). 32 male Wistar albino rats were divided into four groups as Control, Cadmium, Astaxanthin (AST), Cadmium (Cd)+Astaxanthin (AST). Rat brain tissues were obtained at the end of 30<sup>th</sup> day. Malondialdehyde (MDA), glutathione (GSH) levels and superoxide dismutase (SOD) enzyme activities were measured in brain homogenates and histopathological examination was performed. MDA levels were improvement in cadmium administered group ( $p<0.01$ ) as well as Cd+AST administered group ( $p<0.05$ ) compared to control group. In addition a substantial reduction Cd+AST group was observed compared to cadmium administered group ( $p<0.01$ ). GSH level shows a decrease in Cd and Cd+AST groups compared to control ( $p<0.05$ ). SOD enzyme activity was found significantly lower in Cd and Cd+AST groups compared to control ( $p<0.01$ ). In addition, increase of SOD in Cd+AST group compared to cadmium group was also found significant ( $p<0.05$ ). Histopathological findings in the cerebral cortex and hippocampus were different between groups. In the control and AST administered groups, normal histological structure was observed in the brain, while severe lesions were seen in the Cd administered group and in the Cd+AST group only mild degenerative lesions were observed.

As a result, elevated MDA level due to Cd administration was attenuated with AST administration. Decreased GSH level and SOD enzyme activity due to Cd administration was increased with AST administration. In addition, AST administration decreased histopathological lesions. Consequently, it is thought that AST may be used for protection against brain oxidative damage due to Cd.

**Keywords:** Astaxanthin, cadmium, oxidative stress.

## Kadmiyum ile Oksidatif Strese Maruz Kalan Sıçanların Beyin Dokusunda Astaksantin Etkisi;Biyokimyasal, Histopatolojik Değerlendirme

**ÖZET:** Bu çalışmada, ratlarda kadmiyum (Cd) ile meydana gelen beyin hasarını önlemede astaksantin (AST), koruyucu etkisinin değerlendirilmesi amaçlandı. 32 adet Wistar albino cinsi rat kontrol, Kadmiyum (Cd), Astaksantin (AST), Kadmiyum (Cd)+Astaksantin (AST), olmak üzere dört gruba ayrıldı. 30. Günün sonunda rat beyin dokuları alındı. Beyin doku homojenatında malondialdehit (MDA), Glutasyon (GSH) seviyeleri ve süperoksitdismutaz (SOD) enzim aktivitesi ölçülerek, histopatolojik inceleme yapıldı. Beyin dokusu MDA, düzeyleri değerlendirildiğinde kontrol grubu ile kıyaslandığında Cd uygulaması yapılan grupta ( $p<0,01$ ) ve yine Cd+AST uygulanan grupta artış ( $p<0,05$ ) olduğu belirlendi. Cd uygulaması yapılan gruba oranla Cd+AST grubunda görülen azalmanın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ( $p<0,01$ ). GSH düzeyleri değerlendirildiğinde, Cd ve Cd+AST grupları, kontrol grubu ile kıyaslandığında gruplar arasında istatistiksel olarak azalışın olduğu belirlendi ( $p<0,05$ ). SOD enzim aktivitesi değerlendirildiğinde ise Cd ve Cd+AST gruplarında, kontrol grubuna kıyasla görülen azalışın ( $p<0,01$ ) istatistiksel olarak önemli olduğu, Cd grubuna oranla, Cd+AST uygulaması yapılan grupta SOD düzeyinde görülen artışın önemli olduğu belirlendi ( $p<0,05$ ). Histopatolojik bulgular değerlendirildiğinde, Serebral korteks ve hipokampusta histopatolojik bulgular gruplar arasında farklılık gösterdi. Kontrol ve AST uygulanan gruplarda beyinde normal histolojik yapı gözlenirken, Cd uygulanan grupta ciddi lezyonlar görüldü. Cd+AST grubunda hafif dejeneratif lezyonlar gözlemlendi. Sonuç olarak, Cd uygulamasına bağlı olarak artan MDA düzeyi, AST uygulaması ile azaldı. Cd uygulaması ile azalan GSH düzeyi ve SOD enzim aktivitesi AST uygulaması ile arttı. Aynı zamanda AST uygulamasının histopatolojik lezyonları azalttığı gözlemlendi. Bundan dolayı, AST'nin Cd kaynaklı beyin oksidatif hasara karşı koruyucu olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Astaksantin, Kadmiyum, Oksidatif stres.

- <sup>1</sup> Hurrem Turan AKKOYUN (0000-0002-4547-8003), Mahire Bayramoğlu AKKOYUN (0000-0016-2148-2003), Siirt University, Faculty of Veterinary Science, Siirt, Turkey
- <sup>2</sup> Aydın Şükrü BENGÜ (0000-0002-4158-5002), Aykut ULUCAN (0000-0013-3659-1002), Bingöl University, Department of Medical Services and Technics, Vocational School of Health Services, Bingöl, Turkey
- <sup>3</sup> Suat EKİN (0000-0009-0296-0054), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Sciences, Van, Turkey
- <sup>4</sup> Yusuf TEMEL (0000-0156-0365-8024), Bingöl University, Solhan Health Services Vocational School, Bingöl, Turkey
- <sup>5</sup> Mehmet ÇİFTÇİ (0000-0005-0789-1008), Bingöl University, Faculty of Science, Bingöl, Turkey



## INTRODUCTION

Cadmium(Cd) is a serious environmental pollutant that is very toxic to humans and animals, even in very small quantities (Singh et al., 2013). This metal is mainly used in agriculture, plastic stabilization, pigments and manufacturing of nickel-Cd batteries (Alaee et al., 2014). Cd can be found in certain drinks, fish, meat, milk, eggs, grains as well as in cigarette. Therefore, important sources of Cd intake are via food or cigarette (Yadav et al., 2010). Prolonged exposure to Cd causes toxic effects on cardiovascular, immune/hematopoietic, skeletal, endocrine and reproductive systems and also kidneys, liver, brain and lungs (Fowler, 2009; Satarug et al., 2010). Cd accumulation causes serious toxic effects in brain (Karoui-Kharrat et al., 2017) as well as other neurological disorders such as hyperactivity, memory loss and learning toughness (Hart et al., 1989; Ciesielski et al., 2012; Szkup et al., 2012). Since brain has lower activity in enzymatic defense systems match other organs it is indefensible oxidative stress (Shagirtha et al., 2016). Astaxanthin (3,30-dihydroxy- $\beta$ ,  $\beta$ -carotene-4,40-dion) is one of the xanthophyll carotenoids found mostly in microalgae, fungi, complex plants, seafood, flamingos and quails (Hwang et al., 2017). Astaxanthin has some a wide range of biological activities such as including antioxidant, anti-inflammatory, anticancer and cardioprotective activities (Wu et al., 2012). Astaxanthin has a strong antioxidant property (Zuluaga et al., 2017). Therefore, In this study, it was aimed to investigate the protective effect of astaxanthin against rat brain injury exposed to cadmium in rats.

## MATERIAL AND METHODS

### Experimental Animals

32 (250 -300 gr) Male Wistar albino rat was obtained from Bingöl University Experimental Research Facility. Study was performed after acceptance of protocols by **BUHADYEK** (Date:04.04.2017/2017/04, Decision:04/02). 32 rats were divided into 4 groups including 8 animals per group. Control group (n=8): Oral isotonic saline was administered these animals. Cd group (n=8):40 mg/L CdCl<sub>2</sub> was administered as orally (Amara et al., 2011). AST group (n=8):AST was given at 20mg/kg dose

with gastric gauge (Otton et al., 2010). Cd+AST(n=8): Rats were administered with CdCl<sub>2</sub>:40 mg/L day, orally and AST 20 mg/kg/day. At the end of 30<sup>th</sup> day animals were anesthetized with i.p.60 mg/kg ketamine hydrochloride, i.p.10 mg/kg xylazine and brain tissues were obtained. Brain tissues were washed with saline and after removing excessive water they were kept in deep freezer (-80°C) until analysis. Tissue sections were obtained in 10 % formaldehyde prepared for histopathological analysis.

### Preparation of Tissue Extract and Biochemical Assays

Tissue extract was prepared according to method used by Xia (Xia et al., 1994). MDA levels was done according to method used by Ohkava (Ohkava et al., 1979). GSH concentration was measured according to Tietz (Tietz, 1969) and Fairbans et al., (1999). SOD enzyme activity is detected according to modified method by Sun et al. (Sun et al., 1988). The total protein concentration in the tissue homogenate was according to Lowry (1951).

### Histopathological Analysis of The Brain

After treatment, eight rats in each group were anaesthetized with 60 mg/kg ketamine i.p.10 mg/kg Xylazine, euthanized by decapitation under deep anesthesia and necropsied. After that the cerebrum were taken out and isolated immediately. Also, brain tissue samples were fixed in 10 % neutral-buffered formalin for 48h. The tissue samples were processed as routine protocol of dehydrated with alcohol series (50 %, 70 %, 96 % and 100 %) cleared in xylene and then embedded in paraffin. And then paraffin embedded tissue samples sectioned at 5  $\mu$ m thickness by rotary microtome (Leica, RM2125) (Anderson et al., 2002). The slides were stained with hematoxylin and eosin for histological examination (Lilli, 2008). Finally the slides were examined and photographed by using light microscope with imaging system (Leica, DM2500/DFC295).

### Statistical Analysis

Results of statistical analysis regarding biochemical values (MDA, GSH, SOD) are presented as  $X \pm SEM$ . Statistical significance of difference between means was evaluated with one-way Analysis of variance. Analysis of data was performed with SPSS for Windows version 11.5.



## RESULTS AND DISCUSSION

Brain MDA levels show that increase in Cd administered group ( $p<0.01$ ) as well as increase in Cd+AST administered group ( $p<0.05$ ) was found significant compared to control. In addition decrease in Cd+AST groups compared to Cd groups was also

found significant ( $p<0.01$ ). GSH levels shows a decrease in Cd and Cd+AST groups match control ( $p<0.05$ ). SOD enzyme activity was found significantly lower in cadmium and Cd+AST groups match control ( $p<0.01$ ). In addition increase of SOD in Cd+AST groups match Cd groups was also found significant ( $p<0.05$ ) (Table 1).

**Table 1.** Results of MDA, GSH levels and SOD enzyme activity

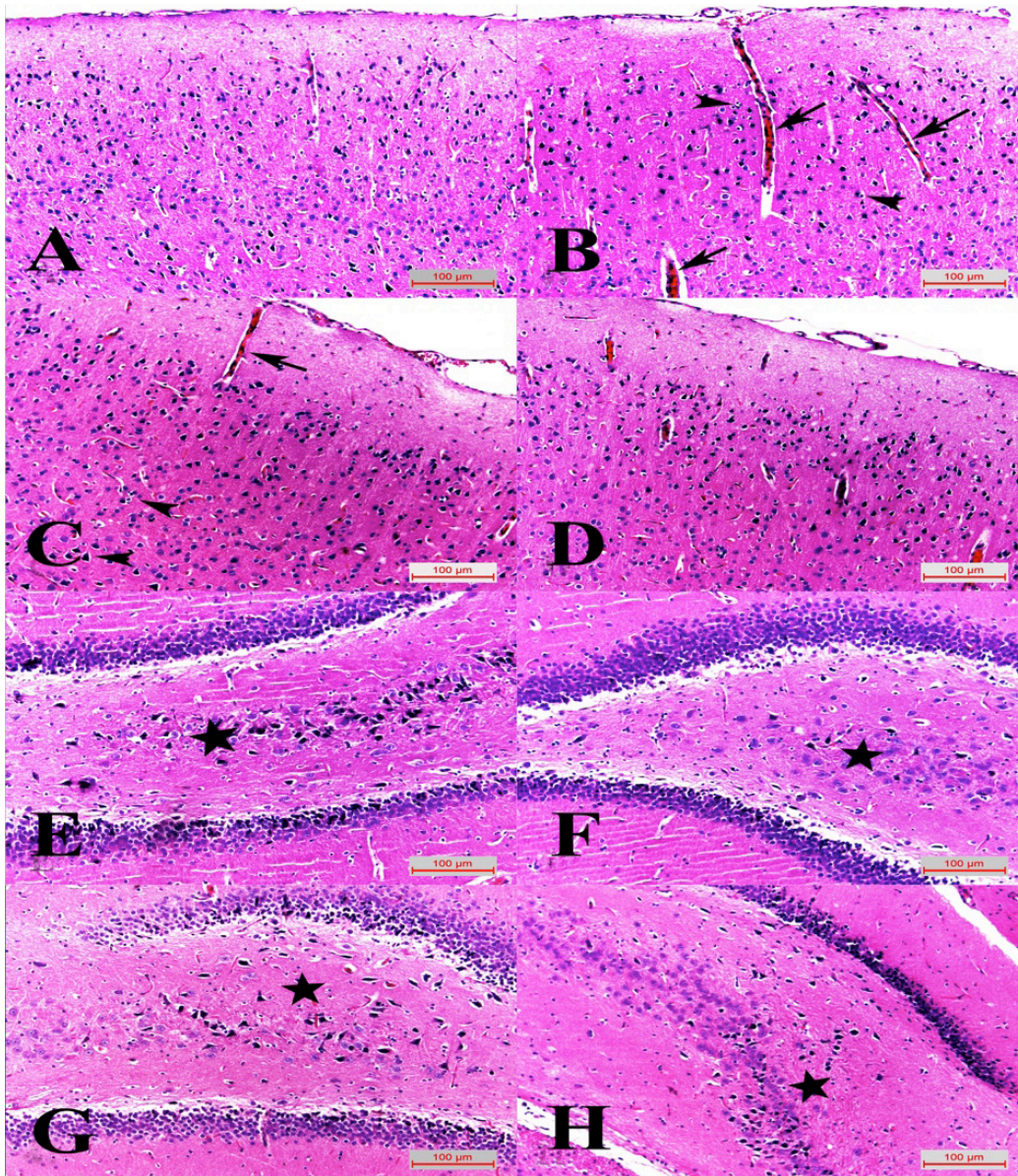
Groups	MDA(nmol/mg protein)	GSH( $\mu$ mol/mg protein)	SOD(IU/ mg protein)
Cont	3.45 $\pm$ 0.13* <sup>#</sup>	4.96 $\pm$ 0.12 <sup>###</sup>	8.04 $\pm$ 0.63* <sup>**</sup>
Cd	8.15 $\pm$ 0.60* <sup>**</sup>	1.18 $\pm$ 0.04 <sup>#</sup>	5.06 $\pm$ 0.38* <sup>#</sup>
AST	3.80 $\pm$ 0.16	3.88 $\pm$ 0.19	7.56 $\pm$ 0.74
Cd + AST	6.20 $\pm$ 0.90 <sup>#**</sup>	2.85 $\pm$ 0.20 <sup>##</sup>	6.79 $\pm$ 0.59* <sup>**#</sup>

Values are expressed as mean  $\pm$  S.E.M \*<sup>\*</sup>,\*\*  $p<0,01$ , <sup>###</sup> $p<0,05$

In control groups, no significant histopathological differences were noted and the cerebral cortex and hippocampus of the brain tissues were in normal histological structure (Figure 1 –A, E). In the Cd (Cadmium) administered group in brain, perineural vacuolation, neuronophagia, severe congestion of blood vessels and satellitosis were found most frequently in cerebral cortex (Figure 1-B) and severe pyramidal neuron loss was observed in the hippocampus (Figure 1-F). Common lesion in the cerebral cortex are as follows; necrosis of some of pyramidal neurons with pyknotic nuclei, neuronal shrinkage and mild microgliosis (Figure 1-B). Mild congestion of blood vessels, slightly neuronal shrinkage and mild microgliosis findings were observed in the Cd+AST administered group in cerebral cortex of brain tissues (Figure 1-C). It is also identified that there was mild pyramidal neuron loss in the hippocampus (Figure 1-G). In addition, no

significant histopathological evidences are observed in AST in cerebral cortex and hippocampus in the section of rat brain, which is similar to control groups (Figure 1 – D, H).

Control groups (Group-1), normal histological structure of cerebral cortex (A), and hippocampus (star) (E). Cd administered group (Groups-2), perineural vacuolation, neuronophagia, satellitosis, and neuronal shrinkage (arrow heads); severe congestion of blood vessels (arrows) in cerebral cortex (B), and severe pyramidal neuron loss (star) in hippocampus (F). Cd + AST administered group (Groups-3), slightly neuronal shrinkage and mild microgliosis (arrow heads); mild congestion of blood vessel (arrow) in cerebral cortex (C), and mild pyramidal neuron loss (star) in hippocampus (G). AST administered groups (Groups-4), normal histological structure of cerebral cortex (D), and hippocampus (star) (H).



**Figure 1.** Histopathology of cortex and hippocampus of brain tissues; magnification x10, H&E staining

AST is a xanthophyll carotene which is found in certain microorganisms and algae and sea animals mainly crustaceans (Choi et al., 2011). It has antioxidant, anti-inflammatory, anticancer and immune modulatory properties (Zhang et al., 2014). One of the biggest heavy metal effects is oxidative stress (Görka et al., 2015). Oxidative stress can be explained as the alterations due to irrationality between oxidant and antioxidant agents found in cell. Free oxygen radicals in cells increase with presence of oxidative stress (Evans, 1993). Cd which is a heavy metal, is found in soil, air and water. It is a member of IIb in periodical table (Stoepler et

al., 1991). It is known that Cd which is a highly toxic environmental pollutant causes generation of ROS such as hydroxyl radical, superoxide anions, nitric oxide and hydrogen peroxide (Stohs et al., 2001). Tissue detriment caused by generation of ROS may trigger some defense mechanisms. Initial defense mechanism contain antioxidants such as SOD and GSH (Cetin et al., 2001; Gürlek et al., 2006). GSH and SOD which are among the most significant antioxidants against free radicals prevent lipid peroxidation (Seyhan and Canseven., 2006; Suzer et al., 2000). In this study lipid peroxidation was done with MDA which arises after



detriment of lipid structures found in cell membranes. In our study brain MDA level rise significantly in Cd group compared to control as expected. In this experimental setup AST administration decreased MDA level which is evident Cd+AST group compared to Cd group. In a study oxidative stress triggered with Cd, protective role of  $\alpha$ -tocopherol blood, liver and brain tissue was investigated. They found an rise in brain MDA level in Cd group compared to control whereas a reduce in Cd + $\alpha$ -tocopherol group compared to Cd group (Nemliche et al., 2007). In another study, brain damage caused by Cd was tried to be alleviated with ferulic acid. They found a significantly increase in MDA levels in Cd group compared to control (Adefegha et al., 2016). Rise in MDA level is an indicator of augmented lipid peroxidation and oxidative stress. Our findings are in parallel with results of other studies in this subject. GSH levels shows a decrease in Cd group compared to control and an amelioration in Cd+AST group compared to Cd group. In a study protective impact of melatonin on neurotoxicity and oxidative stress induced by Cd was evaluated. GSH level was found lower in Cd compared to control and an amelioration of this level in Cd+melatonin group was found (Shagirtha et al., 2011). In another study investigating oxidative stress by Cd in rat brain and testis tissue and protective effect of b-carotene, GSH levels were found lower in Cd group (El-Missiry and Shalaby, 2000). SOD enzyme activity was attenuated in Cd and Cd+AST groups compared to control significantly. In addition SOD level rise significantly in Cd+AST groups compared to cadmium administrated group significantly.

For GSH and SOD parameters our results are in accordance with existing literature. Experimental studies in the central nervous system of newborn rats and rabbits subject to high doses of Cd, have shown several hemorrhages in the cerebral cortex, pyramidal cells with neuroglial cells with cytolysis (Gabbiani et al., 1967). It has been found in a study that central nervous system detriment in newborn rats generation by low doses of cadmium; brain cortex, cerebellum showed extensive necrosis and hemorrhage (Wong and Klaassen, 1982). It is reported that in the necrotic areas of the brain cortex (pyknosis and interstitial edema), slightly damaged vascular endothelium in cerebral cortex were shown

after cadmium administration (Mendez et al., 2001; Mendez and Rios, 2007). Yoshida (Yoshida, 2001) has indicated that implement of Cd primarily impact the integrity and permeability of the vascular endothelium and necrotic vary in nerve cells occur secondarily to this impact. It is reported that, Cd can rise permeability of the blood brain barrier in rats (Shuka and Chandra, 1987) penetrate and collect in the brain of improve and grown rats (Mendez and Rios, 2007; Goncalves et al., 2010) leading to brain intracellular collection, cellular dysfunction and cerebral edema. One report of a 2-year-old, boy with abruptly death exhibition the exist of Cd and histological proof of distinct cerebral edema with perivascular protein infiltrate, indicating blood-brain barrier disruption (Provias et al., 1994). It has been shown that histopathologically, the structure in the cortex was obviously disorganized and Cd may have caused brain detriment, and the cellular distribution across cortex, and infarction in hippocampus caused the abnormal appearance in mice (Chen et al., 2014). In our study, in the Cd administered group in brain, perineural vacuolation, neuronophagia, severe congestion of blood vessels and satellitosis were found most frequently in cerebral cortex (Figure1-B) and severe pyramidal neuron loss was observed in the hippocampus (Figure1-F). Common lesion in the cerebral cortex are as the following; necrosis of some of pyramidal neurons with pyknotic nuclei, neuronal shrinkage and mild microgliosis (Figure1-B). These findings are similar to most of Cd neurotoxicity studies. AST can be transported by fat molecules directly to the organs and tissues most needed, such as the brain. (Higuera et al., 2006). In experimental models of neurological disorders, AST-mediated neuroprotection contain anti-oxidative, anti-inflammatory and anti-apoptotic mechanisms. (Shen et al., 2009; Yamagishi et al., 2014). It is also showed that AST improve cell and mitochondrial membrane stability. This study propose that AST may have preventive impression on neurodegenerative diseases, addicted its antioxidant potential and mitochondria preventive, and might be a promising neuroprotective medicinal agent for oxidative stress-related neurodegenerations (Chan et al., 2009; Ikeda et al., 2008; Liu et al., 2009). In our experiment, mild congestion of blood vessels,

slightly neuronal shrinkage and mild microgliosis are the findings that were observed in the Cd+AST administered group in cerebral cortex of brain tissues (Figure1-C). It is also identified that there was mild pyramidal neuron loss in the hippocampus (Figure1-G). In our study, difference observed in histopathological findings in the cerebral cortex and hippocampus with the aid of microscopic examination shows that in the control and AST administered groups, no microscopic findings were recognize, in the brain, while severe lesions were seen in the Cd administered group and only mild degenerative lesions were seen in the Cd+AST group.

## REFERENCES

- Adefegha SA, Omojokun OS, Oboh G, Fasakin O, Ogunsuyi O, 2016. Modulatory effects of ferulic acid on cadmium-induced brain damage. *Journal of evidence-based complementary & alternative medicine*, 21: 56-61.
- Alaee S, Talaiekhosani A, Rezaei S , Alaee K , Yousefian E, 2014. Cadmium and male infertility. *Journal of Infertility and Reproductive Biology*, 2:62-69.
- Amara S, Douki T, Garrel C, Favier A, Ben Rhouma K, Sakly M, Abdelmelek H, 2011. Effects of static magnetic field and cadmium on oxidative stress and DNA damage in rat cortex brain and hippocampus. *Toxicology and industrial health*, 27: 99-106.
- Anderson G, Bancroft J, 2002. Tissue processing and microtomy, In: Bancroft, John, Gamble, Marilyn (Eds.), *Theory and Practice of Histological Techniques*. 5th edition, Harcourt Publishers Limited, London: Churchill Livingstone.
- Chan KC, Mong MC, Yin MC, 2009. Antioxidative and Anti-Inflammatory Neuroprotective Effects of Astaxanthin and Canthaxanthin in Nerve Growth Factor Differentiated PC12 Cells. *Journal of food science*, 74: 225-231.
- Chen S, Ren Q, Zhang J, Ye Y, Zhang Z, Xu Y, Gao W, 2014. N-acetyl-L-cysteine protects against cadmium-induced neuronal apoptosis by inhibiting ROS-dependent activation of Akt/mTOR pathway in mouse brain. *Neuropathology and applied neurobiology*, 40: 759-777.
- Choi HD, Kang HE, Yang SH, Lee MG, Shin WG, 2011. Pharmacokinetics and first-pass metabolism of astaxanthin in rats. *British Journal of Nutrition*, 105: 220-227.
- Ciesielski T, Weuve J, Bellinger DC, Schwartz J, Lanphear B, Wright RO, 2012. Cadmium exposure and neurodevelopmental outcomes in US children. *Environmental health perspectives*, 120: 758.
- Çetin C, Kose AA, Aral E, 2001. Protective effect of fucoidin (a neutrophil rolling inhibitor) on ischemia reperfusion injury: experimental study in rat epigastric island flaps. *Ann Plast Surg*, 47: 540.
- El-Missiry MA, Shalaby F, 2000. Role of  $\beta$ -carotene in ameliorating the cadmium-induced oxidative stress in rat brain and testis. *Journal of biochemical and molecular toxicology*, 14: 238-243.
- Evans PH, 1993. Free radicals in brain metabolism and pathology. *British Medical Bulletin*, 49: 577-587.
- Fairbans VF, Klee GG, 1999. Biochemical aspects of hematology. In: CoA.Burtis and E.R.Ashwood, Editors, *Tietz Textbook of clinical Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1991-2106.
- Fowler BA, 2009. Monitoring of human populations for early markers of cadmium toxicity: a review. *Toxicology and applied pharmacology*, 238: 294-300.
- Gabbiani G, Baic D, Deziel C, 1967. Toxicity of cadmium for the central nervous system. *Experimental neurology*, 18: 154-160.
- Gonçalves JF, Fiorenza AM, Spanevello RM, Mazzanti CM, Bochi GV, Antes FG, Schetinger MRC, 2010. N-acetylcysteine prevents memory deficits, the decrease in acetylcholinesterase activity and oxidative stress in rats exposed to cadmium. *Chemico-biological interactions*, 186: 53-604.
- Górka IM, Januszewska L, Michalak A, Prokopowicz A , Januszewska E, Pawlas N , Pawlas K, 2015. Effects of chronic exposure to lead, cadmium, and manganese mixtures on oxidative stress in rat liver and heart. *Arh Hig Rada Toksikol*, 66: 51-62
- Gurlek A, Celik M, Parlakpınar H, 2006. The protective effect of melatonin on ischemia-reperfusion injury in the groin (inferior epigastric) flap model in rats. *J Pineal Res*, 40: 312
- Hart RP, Rose CS, Hamer R.M, 1989. Neuropsychological effects of occupational exposure to cadmium. *Journal of clinical and experimental neuropsychology*, 11: 933-943.
- Higuera-Ciapara I, Felix-Valenzuela L, Goycoolea FM, 2006. Astaxanthin: a review of its chemistry and applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 46: 185-196.
- Hwang YH, Hong SG, Mun SK, Kim SJ, Lee SJ, Kim JJ, Yee ST, 2017. The Protective Effects of Astaxanthin on the OVA-Induced Asthma Mice Model. *Molecules*, 22, 2019.

## CONCLUSION

As a result elevated MDA level due to Cd administration was attenuated with AST administration. Decreased GSH level and SOD enzyme activity due to Cd administration was increased with AST administration. In addition, AST administration decreased histopathological lesions. Consequently, it is thought that AST may be used for protection against brain oxidative damage due to Cd.

- Ikeda Y, Tsuji S, Satoh A, Ishikura M, Shirasawa T, Shimizu T, 2008. Protective effects of astaxanthin on 6-hydroxydopamine-induced apoptosis in human neuroblastoma SH-SY5Y cells. *Journal of neurochemistry*, 107: 1730-1740.
- Karoui-Kharrat D, Kaddour H, Hamdi Y, Mokni M, Amri M, Mezghani S, 2017. Response of antioxidant enzymes to cadmium-induced cytotoxicity in rat cerebellar granule neurons. *Open Life Sciences*, 12: 113-119.
- Lilli RD, 2008. The Hematoxylin and Eosin, In: Gamble, Marilyn, *Histopathologic Technique and Practical Biochemistry*. 8th edition, Elsevier Limited, London: Churchill Livingstone.
- Liu X, Shibata T, Hisaka S, Osawa T, 2009. Astaxanthin inhibits reactive oxygen species-mediated cellular toxicity in dopaminergic SH-SY5Y cells via mitochondria-targeted protective mechanism. *Brain research*, 1254: 18-27.
- Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, Randall RJ, 1951. Protein Measurement With the Folin Phenol Reagent. *The Journal of Biological Chemistry*, 265-275.
- Mendez-Armenta M, Barroso-Moguel R, Villeda-Hernández J, Nava-Ruiz C, Ríos C, 2001. Histopathological alterations in the brain regions of rats after perinatal combined treatment with cadmium and dexamethasone. *Toxicology*, 161: 189-199.
- Méndez-Armenta M, Ríos C, 2007. Cadmium neurotoxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 23: 350-358.
- Nemliche S, Chabane-Sari D, Guiraud P, 2007. Role of  $\alpha$ -tocopherol in cadmium-induced oxidative stress in Wistar rat's blood, liver and brain. *Chemico-biological interactions*, 170: 221-230.
- Ohkawa H, Ohishi N, Yagi K, 1979. Assay for Lipid Peroxides in Animal Tissues by Thiobarbituric Acid Reaction. *Analytical Biochemistry*, 95: 351-358.
- Otton R, Marin DP, Bolin AP, Santos RD, Polotow TG, Sampaio SC, Barros MP, 2010. Astaxanthin ameliorates the redox imbalance in lymphocytes of experimental diabetic rats. *Chemico-biological interaction*, 186: 306-315.
- Provias JP, Ackerley CA, Smith C, Becker LE, 1994. Cadmium encephalopathy: a report with elemental analysis and pathological findings. *Acta neuropathologica*, 88: 583-586.
- Satarug S, Garrett SH, Sens MA, Sens DA, 2010. Cadmium environmental exposure and health outcomes. *Environ Health Perspect*, 118: 182-190.
- Seyhan N, Canseven AG, 2006. In vivo effects of ELF MFs on collagen synthesis, free radical processes, natural antioxidant system, respiratory burst system, immune system activities, and electrolytes in the skin, plasma, spleen, lung, kidney, and brain tissues. *Electromagn Biol. Med* 25: 291-305
- Shagirtha K, Bashir N, Milton Prabu S, 2016. Neuroprotective efficacy of hesperetin against cadmium induced oxidative stress in the brain of rats. *Toxicology and industrial health*, 33: 454-468.
- Shagirtha K, Muthumani M, Prabu SM, 2011. Melatonin abrogates cadmium induced oxidative stress related neurotoxicity in rats. *Eur Rev Med Pharmacol Sci*, 15: 1039-1050.
- Shen H, Kuo CC, Chou J, Delvolve A, Jackson SN, Post, J, Harvey BK, 2009. Astaxanthin reduces ischemic brain injury in adult rats. *The FASEB*, 23: 1958-1968.
- Singh N, Rani P, Gupta M, Goel N, Tandan N, 2013. Effects of aqueous extract of *Camellia sinensis* (L.) O. kuntze on liver markers of cadmium treated rats. *Journal of Biotechnology and Pharmaceutical Research*, 4: 89-93.
- Shukla GS, Chandra SV, 1987. Concurrent exposure to lead, manganese, and cadmium and their distribution to various brain regions, liver, kidney, and testis of growing rats. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 16: 303-310.
- Stoeppler M, 1991. Cadmium. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- Stohs SJ, Bagchi D, Hassoun E, Bagchi M, 2001. Oxidative mechanisms in the toxicity of chromium and cadmium ions. *Journal Environ.Pathol.Toxicol.Oncol*, 20: 77-88.
- Sun Yi, Oberley LW, Ying Li, 1988. A simple method for clinical assay of superoxide dismutase. *Clinical Chemistry*, 3413: 497-500.
- Suzer T, Coskun E, Demir S, 2000. Lipid peroxidation and glutathione levels after cortical injection of ferric chloride in rats: effect of trimetazidine and deferoxamine. *Res. Exp. Med*, 199: 223-229
- Szkup-Jablonska M, Karakiewicz B, Grochans E, Jurczak A, Nowak-Staz G, Rotter I, Prokopowicz A, 2012. Effects of blood lead and cadmium levels on the functioning of children with behaviour disorders in the family environment. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 19: 241-246.
- Xia E, Rao G, Remmen HV, Heydari A, Richardson A, 1994. Activities of Antioxidant Enzymes in Various Tissues of Male Fischer 344 Rats Are Altered by Food Restriction. *Biochemical and Molecular Roles of Nutrients*, 125: 195-201.
- Tietz F, 1969. Enzymatic method for quantitative determination of nanogram amounts of total and oxidized glutathione: Applications to mammalian blood and other tissues. *Analytical Biochemistry*, 27: 502-522.
- Wong KL, Klaassen CD, 1982. Neurotoxic effects of cadmium in young rats. *Toxicology and applied pharmacology*, 63: 330-337.
- Wu S, Li S, Xu XR, Deng GF, Li F, Zhou J, Li HB, 2012. Sources and bioactivities of astaxanthin. *Int. J. Mod. Biol. Med*, 1: 96-107.
- Yadav R, Archana J, Goyal PK, 2010. Protective action of diltiazem against cadmium induced biochemical changes in the brain of Swiss albino mice. *Annals of neurosciences*, 12: 37-40.
- Yamagishi R, Aihara M, 2014. Neuroprotective effect of astaxanthin against rat retinal ganglion cell death under various stresses that induce apoptosis and necrosis. *Molecular vision*, 20: 1796.
- Yoshida S, 2001. Re-evaluation of acute neurotoxic effects of Cd<sup>2+</sup> on mesencephalic trigeminal neurons of the adult rat. *Brain research*, 892: 102-110.
- Zhang XS, Zhang X, Zhou ML, Zhou XM, Li N, Li W, Shi JX, 2014. Amelioration of oxidative stress and protection against early brain injury by astaxanthin after experimental subarachnoid hemorrhage. *Journal of neurosurgery*, 121: 42-54.
- Zuluaga M, Barzegari A, Letourneur D, Gueguen V, Pavon-Djavid G, 2017. Oxidative Stress Regulation on Endothelial Cells by Hydrophilic Astaxanthin Complex: Chemical, Biological, and Molecular Antioxidant Activity Evaluation. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, Article ID 8073798.





## Kahramanmaraş Piyasasında Satışa Sunulan Maraş Dondurmasında Patojen Mikroorganizmaların Membran Filtrasyon Yöntemiyle Araştırılması

Metin Tansu UĞUZ<sup>1</sup>, Ekrem KİREÇCİ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Kahramanmaraş ve çevresinde satışa sunulan dondurmaların mikrobiyolojik kalitesinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, çeşitli firmalar tarafından satışı yapılan 50 adet dondurma örneği toplanarak çalışılmıştır. Bu araştırmada, patojen bakteriler membran filtrasyon yöntemi ile izole ve identifiye edilmiştir. Çalışmamızın sonucunda; 50 adet dondurma örneğinin 9'unda üreme görülmüştür. Üreme görülen örneklerin tamamında, koliform grubunun en önemli indikatör bakterisi olan *Escherichia coli* tesbit edilmiştir. Dondurma gibi gıda kaynaklı örneklerin Membran filtrasyon yöntemi ile mikroorganizmalar yönünden analiz edilmesi, halk sağlığı ve bilime katkı sağlayacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Dondurma, Membran filtrasyon yöntemi, Patojenler.

## Investigation of The Pathogen Microorganisms in Maras Ice-Cream In Kahramanmaraş by The Membrane Filtration Method

**ABSTRACT:** In this study, It is aimed to evaluate the microbiological quality of the ice creams offered for sale in Kahramanmaraş and around. For this purpose ice cream samples held for sale by various companies collected 50 pieces have been studied. In this research, the pathogenic bacteria have been isolated and identified by the membrane filtration method. At the end of our work; Nine of the 50 ice cream samples were breed. *Escherichia coli*, the most important indicator bacterium of the coliform group, was detected in all specimens as a result of identification of breeding colonies. Membrane filtration method will contribute to public health and science.

**Keywords:** Ice cream, Membrane filtration method, Pathogens.

<sup>1</sup> Metin Tansu UĞUZ (0000-0002-3557-1677), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>2</sup> Ekrem KİREÇCİ (0000-0001-9446-8584), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim dalı, Kahramanmaraş, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Metin Tansu UĞUZ, metinuguz@gmail.com

## GİRİŞ

Kahramanmaraş dondurması, 1900'lü yıllardan günümüze kadar, fazla miktarda tüketilen bir gıda olmuştur. Ayrıca dondurmanın tad ve kokusu, görünüşü, aroması beğenilen, birçok kişi tarafından her mevsim tüketilen, enerji, vitamin ve mineral yönünden de zengin olması, beslenme açısından da dondurmanın önemini arttırmıştır (Mann, 1988). Çeşitli firmalar tarafından sadece süt, şeker ve salep kullanılarak doğal olarak üretimi yapıldığından mikrobiyal kontaminasyon için daha uygun hale gelmektedir (Ünal, 1973; Ellialtı ve Tokuc, 1998). Yaz mevsiminde sıcaklık artışı ile bakterilerin üremesi hızlanmaktadır. Bu nedenle, dondurma tüketimine bağlı olarak tüketici sağlığı bozulmakta ve önemli enfeksiyonlar gelişebilmektedir (Dığrak ve Özçelik, 1993; Morgan et al., 1994). İçerdiği besin maddeleri bakımından dondurma, bütün mikroorganizmaların gelişmesi için uygun bir ortamdır (Uraz, 1979; Özçelik, 1992). Dondurma örneklerinde patojenlerin bulunması; çoğunlukla dondurmanın dağıtılması ve taşınması sırasındaki kontaminasyonlar ve paketlenme materyali, çevre, çalışanlar, su, alet ve ekipmanlar yoluyla olmaktadır. Özellikle yaz aylarında sıcaklık arttığı zaman bakterilerin üremesi hızlanmaktadır. Aseptik koşullarda üretilen dondurmalarda; 100 ml örnekte *Escherichia coli*, gibi indikatör bakteriler kesinlikle bulunmamalıdır (Elliot et al., 1982; Bostan ve Akın, 2002; Sağdıç ve ark., 2002; Morgan et al., 1994).

İngiltere'de 1990-1995 yılları arasında *Salmonella enteritidis* Faj tip 4 salgınları dondurma tüketimine bağlı olarak rapor edilmiştir (Henessy et al., 1996). Yaygın bir şekilde insan ve hayvandan bulaşan *Staphylococcus aureus* gibi bakteriler, enterotoksin sentezleyerek gıda zehirlenmesine yol açabilmektedir. Toksin üretim ve salgılaması özellikle dondurma ürünlerinin hijyenik bir şekilde üretilip depolanmadığı durumlarda ortaya çıkar (Wistreich and Lechtman, 1980). Dondurmalarda bu bakterilerin görülmesi, fekal (dışkı) kontaminasyonun olduğunu göstermektedir. Bu durum ise dondurma üretiminin herhangi bir aşamasında, üretimde çalışan personelin hijyen kurallarına uymadığını göstermektedir (Bostan ve Akın, 2002). Kahramanmaraş ve çevresinde, sıklıkla üretilen ve tüketilen Maraş dondurmasının mikrobiyolojik kalitesinin araştırılması halk sağlığı açısından önem arz etmektedir. Bu çalışma, maraş dondurmasına ait örneklerde membran filtrasyon yönteminin kullanıldığı kapsamlı bir araştırma niteliğini taşımaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Dondurma Örneklerinin Toplanması

Kahramanmaraş ili ve çevresinde, ticari satış yerlerinden 50 adet (100'er gram) dondurma örnekleri alınmış ve soğuk zincir içerisinde taşınarak, tıbbi mikrobiyoloji laboratuvarında membran filtrasyon yöntemiyle çalışılmıştır.

### Membran Filtrasyon Sisteminde Kullanılan Araç ve Gereçler

Besiyeri (Endo-NKS ve Standart TTC-NPS): Her biri steril olarak petri kaplarına yerleştirilmiş ve kurutulmuş selektif besiyerleridir. Bu set içerisinde steril olarak paketlenmiş 0,45µm gözenekli membran filtreleri (Sartorius, Germany) yer almaktadır.

### Membran Filtrasyon Cihazı

Cihaz paslanmaz çelik üçlü vakum filtre tutucusu, ön-filtre tutucusu, vakum pompası, emniyet şişesi, pens, dozajlama şırıngası, cam vakum erleni, minisart, silikon tıpa ve vakum hortumundan oluşmaktadır.

### Membran Filtrasyon İşlemi

Membran filtrasyon cihazı parçalarının, bunzen bek kullanılarak sterilizasyonu sağlanmıştır. Sonra hazır ve özel besiyerlerine dozaj şırıngası ile 3.5ml steril distile su ilave edilerek, nemlenmesi sağlanmıştır. Membran filtre, pens ile tutularak destek kısmına uygun bir şekilde yerleştirilmiş, huni kapağı kaldırılarak sulandırılmış ve 40 °C de eritilmiş dondurma numunesi 10<sup>-6</sup> oranında dilüe edilip içerisine konulmuştur. Vakum pompası çalıştırılarak, numune filtre edilmiştir. Petri kutuları, tabanları alta gelecek şekilde 37 °C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır (Elliot et al., 1982; Henessy et al., 1996; Sağdıç ve ark., 2002).

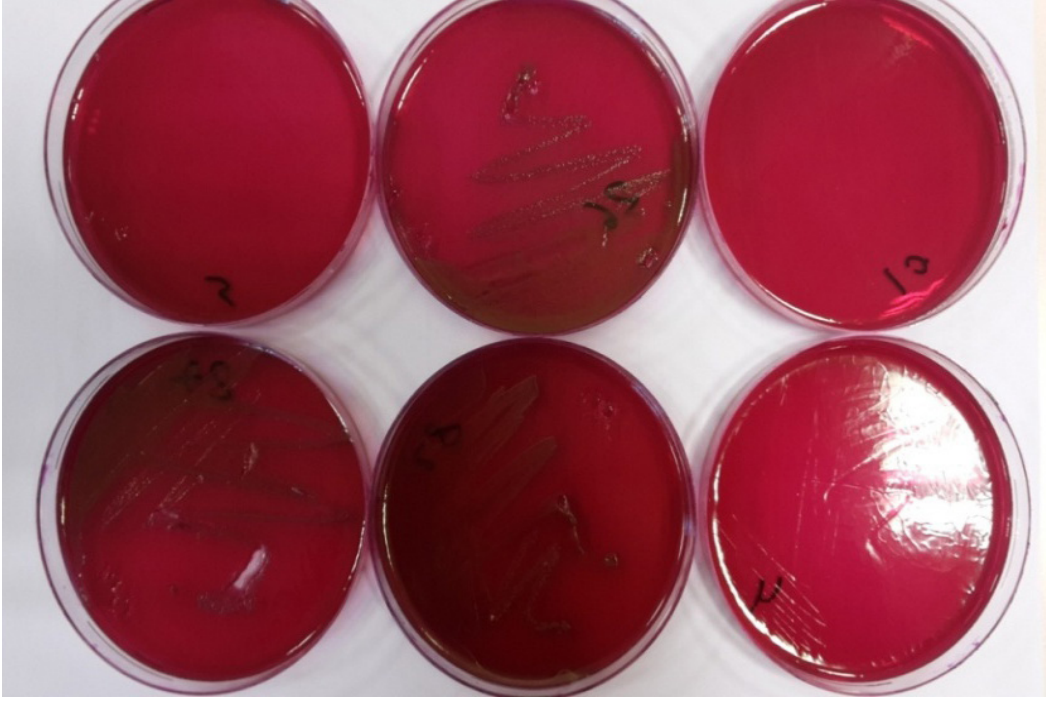
Bakteri identifikasyonu için standart yöntemlerle izolasyon yapılmıştır. MacConkey Broth besiyerinin (Şekil 3) 121 °C 1 atm basınç altında 20dk süre ile sterilizasyonu sağlanmıştır.

Steril şartlarda deney tüplerine MacConkey Broth'dan 2ml aktarılarak üzerine 0.1ml dondurma örneği ilave edilmiştir. Sonra inkübasyon için 37 °C'de 48 saat etüvde bırakılmıştır. Buradan MacConkey Agara yapılan pasajlarla Gr (-) bakteriler ve ayrıca % 5 koyun kanlı agara direkt dondurma numunelerinden yapılan pasajlarla da Gr (+) bakteri varlığı araştırılmıştır. (Şekil 1)

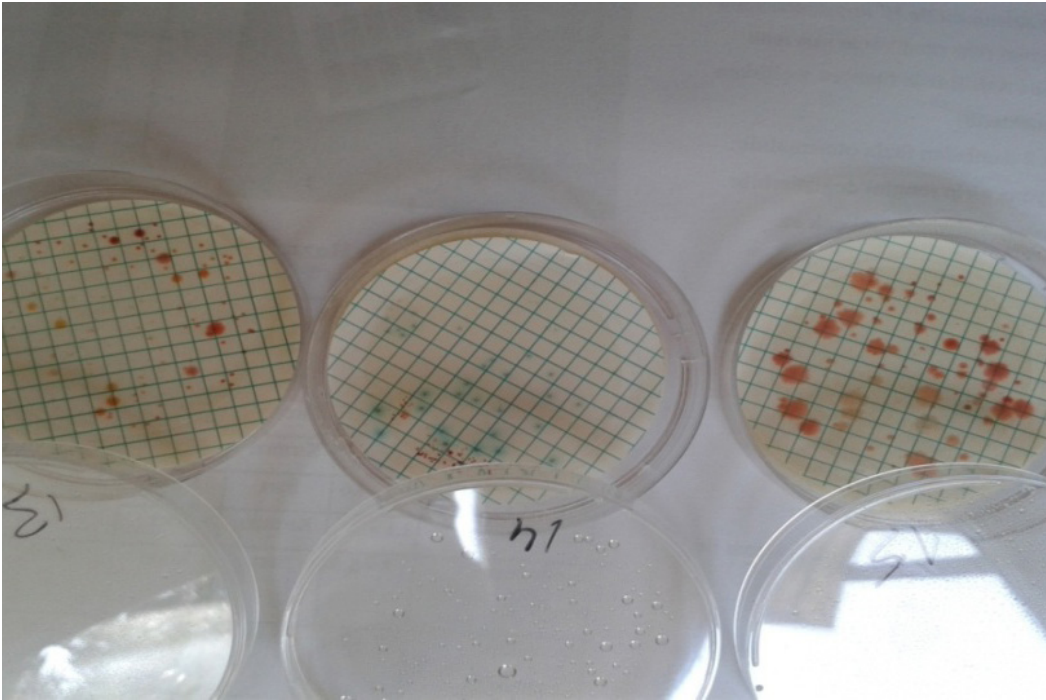
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışılan 50 dondurma örneğinin 9'unda üreme görülmüştür. Üreyen kolonilerin identifikasyonu sonucunda 9 örnekte, koliform grubunun en önemli indikatör bakterisi olan *E.coli* tesbit edilmiştir.

*E.coli*'nin indikatör bakteri olarak fekal ve dış kaynaklı bulaşmalardan sorumlu bir mikroorganizma olduğu değerlendirilmektedir. MacConkey katı besiyerinde büyük kırmızı renkli ve etrafında bulanık zon oluşmuş koloniler laktoz (+) *E. coli* olarak tesbit edilmiştir. Sonuçlar ayrıntılı olarak Çizelge 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. MacConkey Agarda üreyen *E. coli*



Şekil 2. MFY yöntemi ile bakteri kolonilerinin izolasyonu: *E.coli* varlığının gösterimi





Şekil 3. MacConkey Broth kullanılarak dondurma numunelerinde koliform varlığının belirlenmesi

Çizelge 1. Dondurma örneklerinin pozitif üreme sonuçları

Dondurma örnekleri (100 gr örnek)		Membranfiltrasyon yöntemi ile İdentifiye edilen koliform
Ticari Numuneler		<i>E.coli</i>
1	Numune 13,14,15	
2	Numune 21,22,23	
3	Numune 26,27,28	
4	Diğer Numuneler	Üreme olmadı

Tüm dünyada gıda kaynaklı enfeksiyonlar büyük tehdit oluşturmaktadır. Bu kapsamda, İnsan için dondurma gibi besleyici gıdalar; kolera, tifo, basilli dizanteri gibi enfeksiyon etkenleri için mükemmel bir üreme ortamı teşkil etmektedir. Patojenlerle kontamine olan dondurma, Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinin çoğunda gastrointestinal sistem hastalıklarına neden olmaktadır (Dijuretic et al., 1997;Chug, 1997).

Halil Ahmet ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada rastgele seçilen 20 örnekte %100 *E.coli*, %85 *Klebsiella sp.*, %45 *Proteus*, %20 *Bacillus sp.*,

%15 *Salmonella*, %50 *Staphylococcus sp* bulmuşlardır. Keskin ve arkadaşları (2007) İstanbul'da satışı yapılan sade dondurma örneklerinden 55 adet satın alıp, mikrobiyolojik ve toksikolojik yönden araştırmışlardır. Sonuçta %49 koliform bakteri, %23.6 Total canlı aerob bakteri, %12.7 *S.aureus*, %7.2 *E.coli* bulunmuş ve böylece 2001/19 sayılı mikrobiyolojik kriterler tebliğine uygun bulunmamıştır. Toklu ve yaygın (2000) 69 adet dondurma örneğini incelemiş, gıda zehirlenmesine yol açan *E.coli*, *S.aureus* bakterilerini, toplam canlı koliform sayısını ve maya-küf sayımını yapmışlardır. Araştırılan dondurma numunelerindeki bakteri sayısının TS 4265



sayılı dondurma standartlarına uygun olmadığını söylemişlerdir. Çelik ve ark. (1995), Elazığ'da satışa sunulan 60 adet dondurma örneğinin mikrobiyolojik kalitesini ortaya çıkarmak için yaptıkları çalışmada, toplam aerob mezofil bakteri sayısını ortalama  $1.6 \times 10^7$  kob  $g^{-1}$ , koliform  $4.3 \times 10^4$  kob  $g^{-1}$ , koagülaz pozitif stafilokok  $8.7 \times 10^4$  kob  $g^{-1}$ , fekal streptokok  $2.8 \times 10^8$  kob  $g^{-1}$ , maya ve küf  $8.5 \times 10^3$  kob  $g^{-1}$ , miktarlarında bulmuşlardır. Çelik ve ark. (1995) çalışmalarında, Elazığ'da satışa sunulan dondurmalarda yüksek oranda kontaminasyon belirlemişlerdir. Dondurma hoş giden tadı, ucuzluğu, ferahlatıcı özelliği ve aroması nedeniyle özellikle yaz aylarında çok tüketilen bir süt ürünüdür (Tekinşen, 1993). Yapılan çalışmalarda, farklı oranlarda *Salmonella spp.*, *E. coli*, *S. aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Bacillus cereus* gibi patojen mikroorganizmalar bulunmuştur (Ahmet et al., 1983; Baek et al., 2000). Taşıma, depolama ve perakendecilik sırasında, konuşma ve hapşırma ile Stafilokokların gıdaları kontamine edebildiği ve özellikle *S. aureus* türünün gıda zehirlenmesine neden olduğu bilinmektedir (Moshood et al., 2013). Dondurma örneklerindeki koliform bakteri  $10^1$  kob  $g^{-1}$ ' dan daha fazla olmamalıdır. Örneklerin hiç birinde *S. aureus*, *Salmonella spp.*, *E. coli* bulunmamalıdır (Anonymous, 1985). TS 4265 Dondurma standardında

da koliform grubu bakterilerin miktarı 10 adet  $g^{-1}$  olarak belirtilmiştir (Anonim, 1992).

## SONUÇ

Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş olup, Kahramanmaraş ili ve çevresinde toplanan dondurma örneklerinde mikrobiyolojik kalite analizi yapılarak dondurma sanitasyon işlemlerinin gözden geçirilmesinin halk sağlığına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu yöntemin Üniversitemizde yeni kullanılabilir olması, dolayısıyla ilimizde rutin çalışmaların yapılabilmesi için önemli bir hazırlık dönemi olacaktır. Sanayi-Üniversite işbirliği sağlanarak, üreticiler mikrobiyolojik yönden kaliteli dondurma üretimine teşvik edilecektir. Ayrıca çalışmamızda kullanılan materyal ve yöntemlerin diğer çalışmalar için referans ve kaynak oluşturabileceği kanısına varılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmamızı 2015/3-78M nolu proje ile destekleyen, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Yönetim Birimi Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Ahmed AA, Moustafa MK, Marth EH, 1983. Incidence of *Bacillus cereus* in Milk and Some Milk Products. Journal of Food Protection, 46: 126-128.
- Anonim, 1992. Dondurma- Süt Esaslı. TS 4265. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonymous. An evaluation of the role of microbiological criteria for foods and food ingredients. National Academy Press, London, 1985.
- Baek SY, Lim SY, Lee DH, Min KH, Kim CM, 2000. Incidence and Characterization of *Listeria monocytogenes* from Domestic and Important Food in Korea. Journal of Food Protection 63: 186-189.
- Bostan K, Akın B, 2002. Endüstriyel Dondurmaların Mikrobiyolojik Kalitesi Üzerine Bir Araştırma. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 26: 623-629.
- Chug K, 1997. Salmonella Outbreak from Ice Cream. Indian Pediatrics, 33:976-977.
- Çelik C, Patır B, Saltan S, Güven A, 1995. Elazığ'da Tüketime Sunulan Dondurmaların Hijyenik Kalitesi ve Genel Koloni Sayısı ile Metilen Mavisi ile İndirgeme Süresindeki Korelasyon Üzerine Araştırması. Selçuk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 11: 67-72.
- Diğrak M, Özçelik S, 1993. Elazığ'da Tüketime Sunulan Dondurmaların Mikrobiyolojik Kalitesi. Gıda, 16: 195-200.
- Dijuretic T, Wall PG, Nickhols G, 1997. General Outbreaks of Infectious Intestinal Diseases Associated with Milk and Dairy Products in England and Wales 1992-1996, Communicable Disases Report, Review 7: 41-45.
- Ellialtı H, Tokuc K, 1998. Endüstriyel Dondurma Üretiminde Hijyen Geleneksel Süt Ürünleri Sempozyumu 21-22 Mayıs 1998. Milli Productive Merkezi Yayınları No 621. Tekirdağ, S: 258 -273.
- Elliot RP, Clarc DS, Lewis KH, Lundbeck H, Olson JC, Simonsen B, 1982. Microorganisms in Foods 1. Their Significases and Mated of Enumeration, University of Toronto, 434 p.
- Henessy TW, Hedberg CW, Slutsker L, White KW, Besserwieg MS, 1996 A. National Outbreak of *S. enteriditis* İnfections from Ice Cream. New England Journal of Medicine, 334: 1281-1286.
- Keskin Y, Başkaya Y, Özyaral O, Kıyan P, 2007. Sade Dondurmaların Mikrobiyolojik İncelenmesi. Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi, 37: 51-58.
- Khalil A, Hussain A, İmran, Mudassier AQ, Hussain W, 2009. Microbiological Quality of Ice Cream Sold in Gilgit Town. Pakistan Journal of Nutrition 8: 1397-1400.
- Mann, EJ, 1988. Ice Cream Part I: Dairy İntle, 53: 13-14.
- Morgan D, Mawer SL, Harman PL, 1994. The Roll of Home-Made Ice Cream as Vehicle of *Salmonella enteriditis* Phage type 4 İnfection from Fresh Shell Eggs. Epidemiology İnfection, 113: 21-29.

- Moshood AY, Tengku HA, Tengku AH, 2013. Assesment of The Bacteriological Quality of Ice Cream Offered for Public Consumption in Bauchi. Nigeria. Journal of Pharmacy, Volume 3: 25-30.
- Özçelik S, 1992. Gıda Mikrobiyolojisi Laboratuar Kılavuzu. Elazığ Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Yayınları, Yayın No:1, Ders Notları No:1, Elazığ, s.135, Elazığ-Türkiye
- Sağdıç O, Tuluoğlu DD, Özçelik S, 2002. Isparta Piyasasında Tüketime Sunulan Dondurmaların Kimyasal ve Mikrobiyolojik Kalitesi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 33: 441-446.
- Tekinşen OC, 1993. Dondurma Üretim Teknolojisi. Selçuk Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Besin Kontrolü ve Teknolojisi Anabilim Dalı. S.D.Ü. Basımevi, Konya.
- Toklu GŞ, Yaygın H, 2000. Antalya piyasasında satılan dondurmaların hijyenik kalitesi. Süt Mikrobiyolojisi Gıda ve Katkı Maddeleri Sempozyumu 22-23 Haziran 2000, Tekirdağ.
- Uraz T, 1979. Ankara'da Tüketime Sunulan Sade Dondurmaların Bazı Nitelikleri Üzerinde Araştırmalar. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı, A.Ü Basım evi, 28: 993-1006.
- Ünal T, 1973. Ankara Piyasasında Satılan Kaymaklı Dondurmaların Hijyenik Kaliteleri Üzerine Araştırmalar. Tisa Matbaacılık Sanayii, Ankara.
- Wistreich CA, Lechtman M D, 1980. Microbiology. 3rd Ed, Glencoe, Publishing Company. 280p.

## Su Kıtlığına Maruz Bırakılmış C3 ve C4 Bitkilerinin Fotosentetik Aktivitelerinin Belirlenmesi\*

Özlem ARSLAN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Su kıtlığı koşulları, tarımsal alanların kullanılabilirliğini azaltmakta ve tarımsal ürünlerde verim kayıplarına neden olmaktadır. Bu araştırmanın amacı, tüm dünyada tarımsal üretim için önemli bir problem olan su kıtlığının buğday (*Triticum aestivum* L.) ve mısır (*Zea mays* L.) bitkileri üzerindeki etkisini fotosentetik açıdan incelemektir. Buğday ve mısır bitkileri fotosentezi iki farklı metabolik yolla gerçekleştirdiğinden, su kıtlığında C3 ve C4 bitkilerinin fizyolojik ve metabolik davranışları arasındaki farklar gerçek su içeriği, lipid peroksidasyonu, klorofil *a* floresansı, fotosentetik pigment içeriği, RuBisCo aktivitesi ve toplam çözünür şeker içeriği parametrelerince ortaya konulmaktadır. Bu amaçla C3 bitkisi olan buğday ve C4 bitkisi olan mısır bitkilerine ait iki çeşit (Gelibolu ve Ada-9516, sırasıyla) 8 gün boyunca kontrollü iklim kabiniinde 25°C'de, % 40-50 nemde, 16 saat ışık/ 8 saat karanlık fotoperiyodunda, 250  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ışık yoğunluğunda  $\frac{1}{2}$  kuvvet Hoagland çözeltisi kullanılarak perlit ortamında büyütülmüşlerdir. Ardından stres grupları 7 gün boyunca -0.6 MPa PEG 6000 çözeltisi ile sulanmış ve su kıtlığı koşulları oluşturulmuştur. Su kıtlığı incelenen tüm parametrelerce tahılları olumsuz yönde etkilemiştir. Tüm çeşitlerin su içerikleri azalmış, zar hasarları artmış, fotosentetik aktiviteler azalmıştır. Bununla beraber, toplam çözünür şeker oranındaki artış su kıtlığına karşı koruyucu bir mekanizma olarak değerlendirilmiştir. Bu araştırma sonucunda mısırın buğday bitkisine göre tüm parametrelerce su kıtlığı koşullarına daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** C3 ve C4 bitkileri, PSII aktivitesi, RuBisCo, su kıtlığı.

## Determination of Photosynthetic Activities of C3 and C4 Plants Exposed to Water Deficit

**ABSTRACT:** The water deficit conditions reduces the usability of agricultural lands and induces loss of production of agricultural products. The aim of this study was to investigate the effect of water deficit which is an important problem for the agricultural productivity on wheat (*Triticum aestivum* L.) and maize (*Zea mays* L.) plants by photosynthetically. Though wheat and maize plants carry out photosynthesis through two different metabolic pathways, the differences between the physiological and metabolic behaviors of C3 and C4 plants at water deficit conditions was presented by the parameters of actual water content, lipid peroxidation, chlorophyll *a* fluorescence, photosynthetic pigment content, RuBisCo activity and total soluble sugar content. According to this purpose, wheat cultivar as C3 plant and maize cultivar as C4 plant (Gelibolu and Ada-9516, respectively) were grown in controlled growth chamber at 25°C, 40-50% humidity, 16 h photoperiod and 250  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  light intensity with  $\frac{1}{2}$  strain Hoagland solution in perlite medium for 8 days. Then, the stress groups exposed to -0.6 MPa PEG 6000 solution to occur water deficit condition. Stress conditions adversely effected all investigated parameters of cereals. Actual water content and photosynthetic activities were decreased, membrane injury was increased of all cultivars. However, increased total soluble sugar ratio evaluated as defence mechanism to water deficit. In the conclusion of this study, maize is more tolerant to water deficit conditions with all parameter than wheat.

**Keywords:** C3 and C4 plants, PSII activity, RuBisCo, water deficit.

<sup>1</sup> Özlem ARSLAN (0000-0001-7574-4811), Giresun Üniversitesi, Espiye Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Giresun, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Özlem ARSLAN, turanzlm@gmail.com

\* Bu çalışma 31 Ağustos-3 Eylül 2016 tarihinde Giresun'da düzenlenen 1. Uluslararası Karadeniz Çevre Bilimleri Kongresinde sözlü sunum olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Fotosentez bitki büyümesini ve ürün verimliliğini sağlayan en önemli fizyolojik olaydır. Bu kadar önemli olmasına rağmen fotosentez çevresel streslerden oldukça etkilenir. Son yıllarda küresel iklim değişikliklerine bağlı olarak ortaya çıkan su kıtlığı koşulları, tarımsal alanların kullanılabilirliğini azaltmakta ve tarımsal ürünlerde verim kayıplarına neden olmaktadır. Su kıtlığı bitki büyümesini engelleyen en önemli çevresel kısıtlayıcıdır. Su kıtlığı stresinde bitkiler ilk olarak stomalarını kapatarak su kaybını önlemeye çalışmaktadırlar. Fakat, yapraklardan su kaybını önlemek aynı zamanda gaz değişimini engellemek anlamına da gelmektedir ve bu durum fotosentetik kapasitenin azalmasına neden olmaktadır (Uzilday ve ark., 2014). C3 fotosentezini kullanan bitkilerde CO<sub>2</sub> difüzyonu azaldığından, fotosolunum artar, devamında ise bitkinin asimilasyon kapasitesi azalır (Bauwe ve ark., 2010). Bazı bitkiler azalan CO<sub>2</sub> difüzyonunun fotosentez üzerine etkilerini hafifletmek için ek tedbirler geliştirmektedirler. Bu adaptasyonlardan biri de C4 karboksilasyon metabolik yoludur. C4 bitkileri CO<sub>2</sub>'i mezofil hücrelerinde fosfoenolpiruvat karboksilaz (PEPC) yardımı ile fikse ederler ve daha sonra bu CO<sub>2</sub> demet kımı hücrelerine salınır. Ribuloz-1,5-bisfosfat karboksilaz/oksijenaz (RuBisCo) bu hücrelerde CO<sub>2</sub>'i sıkıca fikse eder. Bu mekanizma ile CO<sub>2</sub>'in RuBisCO etrafındaki bulunabilirliği artırılır ve fotosolunum hızı en aza indirilir (Gowik ve Westhoff, 2011). CO<sub>2</sub>'i konsantre edebildiklerinden, C4 bitkileri C3 bitkilerine göre daha düşük stomatal açıklığa sahip olma eğilimindedirler. Böylece C4 bitkileri su kullanma etkinliklerini artırmış olurlar (Way, 2012). C3 ve C4 bitkileri arasındaki bu karakteristik ayırım diğer metabolik işlemlerin düzenlenmesinde de farklılıklara neden olmaktadır. Özellikle Calvin döngüsü için gerekli CO<sub>2</sub> kaynağının azalmasına bağlı olarak aşırı ekzitesyon enerjisi fotokimyasal olarak kullanılamayacağından bu enerji O<sub>2</sub>'e aktarılacak ve dolayısıyla reaktif oksijen türleri (ROT) artacaktır. Fotosentetik elektron taşıma zincirinin aşırı indirgenmesi ROT oluşumunu indükler. Bu ROT'lar singlet oksijen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), süperoksit (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hidroksil radikali (•OH)'dir (Hodgs, 2003). Su kıtlığına bağlı olarak büyüme ve verimlilikte azalma hücre yapılara ve makromoleküllere zarar veren artan ROT seviyeleriyle ilişkilidir (Ceylan ve ark., 2013).

Mısır (*Zea mays* L.), ılıman ve tropik bölgelerde tarımı yapılan bir bitkidir. Sahip olduğu uyum

yeteneği sayesinde farklı iklim ve toprak koşullarında yetiştirebilmektedir. Ayrıca mısır, dünyada buğday ve çeltikten sonra en çok ekimi yapılan ve en çok üretilen üçüncü tahıl bitkisidir. Tahıl bitkileri içerisinde buğday (*Triticum aestivum* L.), Dünya'da kültür bitkileri içerisinde en çok yetiştiriciliği yapılan tahıl türlerinden birisidir. Günümüzde oldukça önemli besin kaynağı olan buğday ve mısır bitkilerinin, su kıtlığı stresinden olumsuz etkilendiklerini bildiren birçok araştırma bulunmaktadır. Bitkilerde kuraklık stresinin büyüme ve gelişmeyi (Alexieva ve ark., 2001), zar yapısını (Vassilev, 2004) ve fotosentetik aktiviteyi (Kerepesi ve Galiba, 2000) olumsuz yönde etkiledikleri belirtilmiştir.

Küresel ısınma ve diğer faktörler nedeniyle ülkemizde de pek çok tarım alanı su kıtlığına maruz kalma tehlikesi içinde olduğundan, su kıtlığı ülkemizde yetiştirilen tahıllar üzerindeki etkileri ve su kıtlığına karşı oluşan fizyolojik ve biyokimyasal tepkilerin anlaşılması için araştırılmasına olan gereksinim artmıştır. Bu gereksinimden yola çıkarak, bu çalışmada tüm dünyada tarımsal üretim için önemli bir problem olan su kıtlığının buğday (*Triticum aestivum* L.) ve mısır (*Zea mays* L.) bitkileri üzerindeki etkisi fotosentetik açıdan incelenmektedir. Buğday ve mısır bitkileri fotosentezi iki farklı metabolik yolla gerçekleştirdiğinden, su kıtlığında C3 ve C4 bitkilerinin fizyolojik ve metabolik davranışları arasındaki farklar gerçek su içeriği (GSİ), lipid peroksidasyonu, klorofil a fluoresansı, fotosentetik pigment içeriği, RuBisCo aktivitesi ve toplam çözünür şeker içeriği parametrelerince ortaya konulmaktadır. Böylece, C3 ve C4 bitkilerinin su kıtlığı koşullarına verdikleri fotosentetik yanıtların gerek ışık reaksiyonları gerekse karbon asimilasyonu basamaklarının ayrı ayrı incelenmesi ve son ürün olan toplam çözünür şeker miktarının belirlenmesi ile bir bütün olarak ele alınmış ve her iki fotosentetik mekanizma birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan buğday (*Triticum aestivum* L.) ve mısır (*Zea mays* L.) türlerinin çeşitlerine ait (Gelibolu ve Ada-9516, sırasıyla) tohumlar Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nden elde edilmiştir. Tohumlar kabuk sterilizasyonunun (% 20'lik teknik sodyum hipoklorit, 20 dak) ardından yıkanmış ve 12 saat distile suda şişmeye bırakılmıştır. Benzer morfolojiye ve büyüklüğe sahip 2 türe ait 5'er tohum her uygulamaya üçer saksı olacak şekilde perlit içeren plastik saksılara ekilmiştir.



Saksılar kontrollü iklim kabininde rasgele deneme desenine göre yerleştirilmiştir. Her bir saksının gün aşırı olarak ağırlıkları (dara+perlit) alınmış ve saksılar son ağırlıkları tarla kapasitesine gelecek şekilde ½ kuvvet Hoagland çözeltisi (Hoagland, 1920) ile sulanmışlardır. Ekim yapılan saksılar, 25°C’de, % 40-50 nemde, 16 saat ışık/ 8 saat karanlık fotoperiyodunda, 250 µmol m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> ışık yoğunluğunda, kontrollü iklim kabininde 8 gün büyütülmüşlerdir. Bitkilerden su kıtlığına maruz bırakılacakların besin çözeltilerine ön çalışma ile belirlenmiş olan -0.6 MPa değerinde polietilen glikol (PEG 6000) eklenmiştir ve bitkilere 7 gün süre ile su kıtlığı uygulanmıştır. Kontrol grubu bitkileri ise ½ kuvvet Hoagland çözeltisi ile sulanmaya devam edilmiştir. Çalışma 15. günde sonlandırılmış ve bütün bitkiler perlit yüzeyinden kesilerek hasat edilmiştir.

Bitkilerin yaprak dokularındaki GSİ tayini için, 6 adet bitkiden alınan 1 cm’lik yaprak segmentlerin taze ağırlıkları (TA) (n=6) tartılarak 5 ml distile su içeren falkon tüplerde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu segmentler 80°C’lik etüvde 48 saat kurutularak tekrar tartılmış ve kuru ağırlıkları (KA) saptanmıştır. Yaprak dokularındaki GSİ (%)=(TA-KA)/TA x 100 formülüne göre hesaplanmıştır.

Klorofil a fluoresans ölçümleri için, bir saniye boyunca her 10 µs’de ölçüm yapan Portatif Fluoresans Ölçüm Cihazı (HandyPEA, Hansatech Ltd.) kullanılmıştır. Bitkilerin yaprakları 6 tekrarlı olarak özel yaprak klipsleri ile üstten tutturularak 30 dakika karanlık ile adapte edilmiştir. Fluorometre fluoresansı kırmızı ışıkla (maximum 650 nm’de emisyon) uyarır ve 700 nm üzerindeki fluoresansı algılar. Hızlı fluoresans kinetikleri (minimum fluoresans, Fo - maksimum fluoresans, FM) 10 µs’den 1 s’ye kadar kaydedilecek ve 50 µs’de kaydedilen fluoresans şiddeti minimum fluoresans (Fo) olarak kabul edilmektedir (Strasser ve Strasser, 1995).

$F_v/F_M$  = Absorblanan bir fotonun PSII reaksiyon merkezi tarafından yakalanma etkinliğini ifade eden, potansiyel fotokimyasal etkinliktir [ $\Phi_{Po}=F_v/F_M=(F_M-$

$F_o)/F_M$ ] (Schreiber ve ark., 1994).

**PI<sub>top</sub>**: Performans indeksi (PI<sub>top</sub>) [ $\gamma RC/(1-\gamma RC)$ ] X [ $\phi Po/(1 - \phi Po)$ ] X [ $\psi o/(1 - \psi o)$ ]\* [( $\delta Ro/(1-\delta Ro)$ )] bitkilerin durumu ve canlılığı hakkında yararlı ve kantitatif bilgi veren ve fotokimyasal olayları ifade eden bir klorofil fluoresans parametresidir.

**ABS/RC**= Aktif reaksiyon merkezinin verimli anten büyüklüğü olarak ifade edilen ABS/RC, tüm reaksiyon merkezlerinin klorofil molekülleri tarafından absorblanan fotonların tümünün aktif reaksiyon merkezlerine (RC) bölünmesiyle elde edilir ve böylece ortalama anten büyüklüğü hakkında bilgi verir (Strasser ve ark., 2000).

**DIo/RC**= Bir aktif reaksiyon merkezinin enerji dağılımı (kayıbı) olarak ifade edilen DIo/RC, tüm RC’lerdeki yakalanmamış eksitasyon enerjisi dağılımının aktif RC’lerindeki dağılıma oranıdır. Dağılım diğer sistemlere ısı, fluoresans ve enerji transferi olarak meydana gelir (Strasser ve ark., 2000).

Bitkilerin yaprak dokularındaki membran zararı, Hodges ve ark. (1999)’un metodu kullanılarak lipid peroksidasyonunun son ürünü olan malondialdehit (MDA) miktarı ile 3 tekrarlı olarak belirlenmiştir. Örneklerin absorbanları spektrofotometrede 440 nm, 532 nm ve 600 nm dalga boylarında okunmuştur ve hesaplamaları yapılmıştır.

Toplam klorofil (a+b) ve karotenoid (ksantofil+β-karoten) miktarları (mg ml<sup>-1</sup> gTA<sup>-1</sup>) Lichtenthaler (1987)’a göre belirlenmesi için yapraklardan 0.1 g örnek 3 tekrarlı olmak üzere tartılmıştır. Örnekler 5 ml, %100’lük asetonda homojenize edilmiştir ve homojenatlar 4°C’de 3000 g’de (≈5340 rpm), 10 dak santrifüjlenmiştir. Örneklerin absorbanları spektrofotometrede 470, 644.8 ve 661.6 nm dalga boylarında okunmuştur ve aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır:

$$\text{Toplam klorofil (klo a+b)} = (7.05 \times A_{661.6}) + (18.09 \times A_{644.8}) \quad (1)$$

$$\text{Karotenoid (x+c)} = [(1000 \times A_{470}) - (1.9 \times \text{klo a}) - (63.14 \times \text{klo b})] / 214 \quad (2)$$



RuBisCo (EC 4.1.139) enzim aktivitesi Vandoorne ve ark. (2012)'ye göre belirlenmiştir. Tartılan taze yapraklar 3 tekrarlı olarak tartılıp sıvı azotta havanda ezildikten sonra 4 ml ekstraksiyon tamponunda homojenize edilmiştir [Ekstraksiyon tamponu; 0.4 mM ATP, 10 mM MgCl<sub>2</sub>, 1 mM ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA), % 0.1 (v/v) Triton X-100, % 12.5 (w/v) gliserol, 15 mM mercaptoethanol, 30 mg polivinyl polypyrrolidon içeren 100 mM Tris/HCl, pH 7.8]. Başlangıç aktivitesini ve total aktiviteyi ölçüldükten sonra aktivasyon oranı başlangıç aktivitesini total aktiviteye bölerek Du ve ark. (1996)'ya göre hesaplanmıştır.

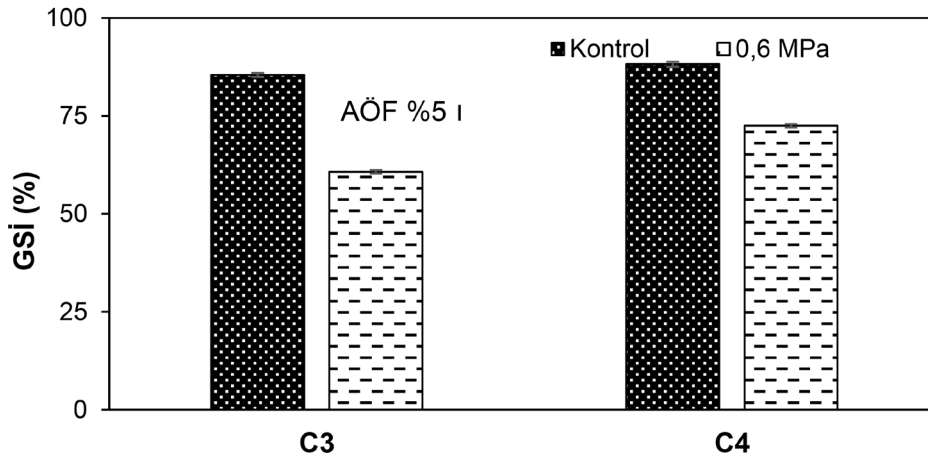
Toplam çözünür şeker miktarını belirlemek için taze yapraklar (300 mg) sıvı azotta havanda ezildikten sonra 7 ml % 70'lik etanol (w/v) ile karıştırılıp 5 dakika buz üzerinde bekletilmiş ve 6700 g'de +4 °C'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. 200 µl süpernatant 1 ml antrone çözeltisi (0.5 g anthrone ve 250 ml % 95 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 12.5 ml distile su) ile karıştırıldıktan sonra 625 nm'de absorbans okunmuştur. Yemm ve Willis (1954)'e göre total çözünür şeker yüzde olarak hesaplanmıştır.

Denemeler, rasgele deneme deseninde, 3 tekrarlı ve her bir tekrarda da 5 bitki (n=15) olmak üzere düzenlenmiştir. Denemelerden elde edilen verilere,

istatistik paket programı (SPSS) kullanılarak istatistiksel varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Her bir değişken için uygulamalar ile türler arasındaki farkın önem kontrolü Anlamlı Önemli Fark (AÖF) % 5 düzeyinde hesaplanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

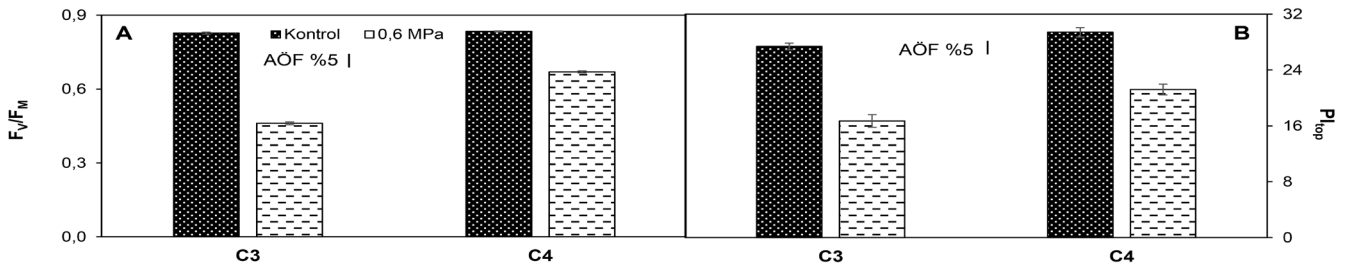
Su kıtlığı, temelde bitkilerde su kaybına neden olmakta ve stomalar transpirasyonla daha çok su kaybını önlemek amacıyla kapanmaktadır (Flexas ve Medrano, 2002). PEG 6000 kullanılarak uygulanan -0.6 MPa düzeyindeki su kıtlığı hem C3 hem de C4 bitkilerinde olumsuz etkilerin meydana gelmesine sebep olmuştur. Çeşitlerin gerçek su içeriği miktarlarında oldukça önemli azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 1.). Bu azalma C3 bitkilerini temsil eden buğdayda % 28 iken, C4 bitkilerini temsil eden mısır bitkisinde % 18'dir. GSI'deki azalmanın stomaların kapanmasını ve böylece fotosentez hızında paralel bir azalmayı indüklediği bilinmektedir (Cornic, 2000). Stomaların kapanması, kloroplast seviyesindeki CO<sub>2</sub> alınabilirliğini de azaltmakta ve net fotosentezin olumsuz yönde etkilenmesi kaçınılmaz hale gelmektedir (Cornic, 2000).



Şekil 1. Su kıtlığı uygulamalarının buğday (C3) ve mısır (C4) bitkilerinin GSI üzerine etkisi

Canlı yapraklarda, klorofil a fluoresansı PSII'nin fotokimyasal aktivitesini ölçmek için kullanılan kolay ve güvenilir bir yöntemdir (Rizza ve ark., 2001). Karanlıkla adapte edilmiş yapraklardaki PSII reaksiyon merkezinin potansiyel fotokimyasal etkinliğini veya

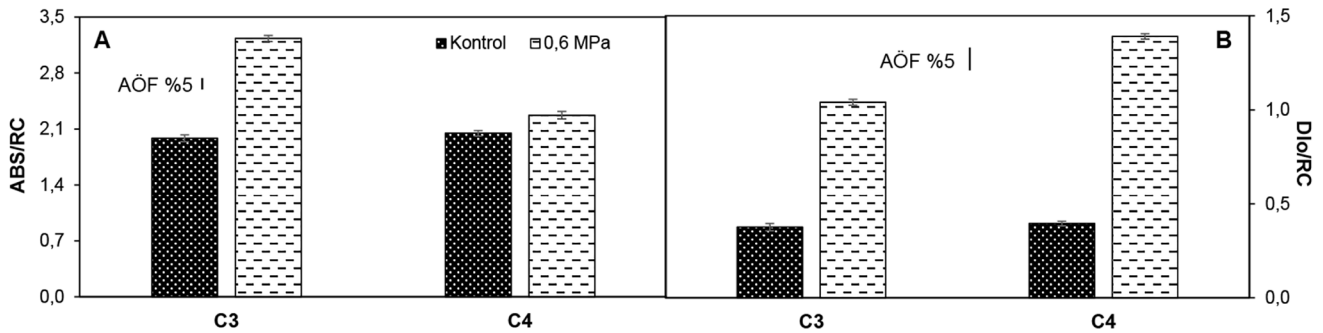
maksimum kuantum verimini ifade eden  $F_v/F_M$  oranının su kıtlığı koşullarında azaldığı bildirilmiştir (Miyashita ve ark., 2005). Bu araştırmada da  $F_v/F_M$  oranının tüm bitkilerde azaldığı en çok azalmanın ise %45 ile C3 bitkisinde meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 2A.).



Şekil 2. Su kıtlığı uygulamalarının buğday (C3) ve mısır (C4) bitkilerinin  $F_v/F_M$  (A) ve  $PI_{top}$  (B) üzerine etkisi

$PI_{top}$ , ışık enerjisi absorpsiyonu, eksitasyon enerjisinin yakalanması ve eksitasyon enerjisinin elektron taşınımına dönüşümü ile bu enerjinin PSI alıcılarına iletimi hakkında bilgi verir (Strasser ve ark., 2010). Fotosistemlerdeki enerji akışı ile ilgili olan birçok parametrenin hesaba katılmasıyla elde edilen  $PI_{top}$  bitkinin fotosentetik verimliliğinin algılanmasında önemli ipuçları sağlamaktadır.  $F_v/F_M$  parametresine benzer olarak  $PI_{top}$  verileri de su kıtlığı koşullarında istatistiksel olarak önemli oranda azalmıştır (Şekil 2B.). Tüm reaksiyon merkezlerindeki klorofil molekülleri tarafından absorblanan fotonların aktif reaksiyon merkezlerine oranı olan ve ortalama anten büyüklüğü hakkında

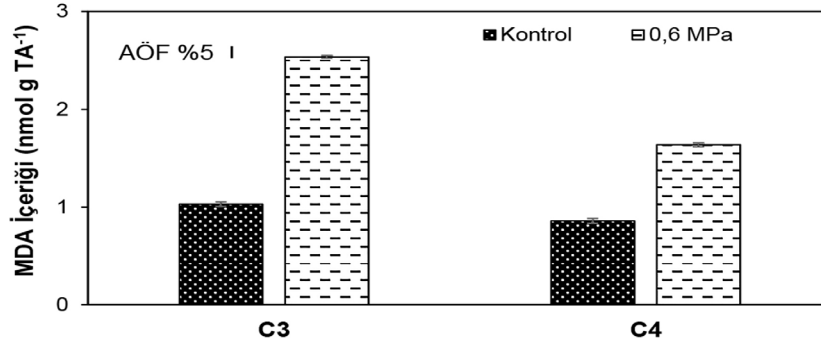
bilgi veren ABS/RC, aktif reaksiyon merkezlerinin sayısı azaldıkça artmaktadır (Strasser ve ark., 2000). Su kıtlığı koşullarında ABS/RC parametresi C3 bitkisinde C4 bitkisine göre daha fazla oranda artmıştır (Şekil 3A.).  $DIo/RC$ , tüm reaksiyon merkezlerindeki yakalanmamış eksitasyon enerjisi dağılımının aktif reaksiyon merkezlerindeki dağılıma oranıdır ve inaktif reaksiyon merkezlerindeki yüksek enerji dağılımına bağlı olarak artmaktadır. Bununla beraber,  $DIo/RC$ 'de artış PSII birimleri arasında bağlantı kaybını yansıtmaktadır (Strasser ve ark., 2000). C4 bitkisinde bu parametreye göre inaktif reaksiyon merkezlerindeki enerji dağılımı C3 bitkisine göre daha yüksektir (Şekil 3B.).



Şekil 3. Su kıtlığı uygulamalarının buğday (C3) ve mısır (C4) bitkilerinin ABS/RC (A) ve  $DIo/RC$  (B) üzerine etkisi

Lipid zarların serbest radikalle indüklenen peroksidasyonunun, hücrese düzeyde stresten kaynaklanan hasarın hem ölçütü hem de yansıması olduğu bilinmektedir (de Azevedo Neto ve ark., 2006). Lipid peroksidasyonunun bir ürünü olan MDA içeriği, kuraklık stresinden kaynaklanan oksidatif hasarın

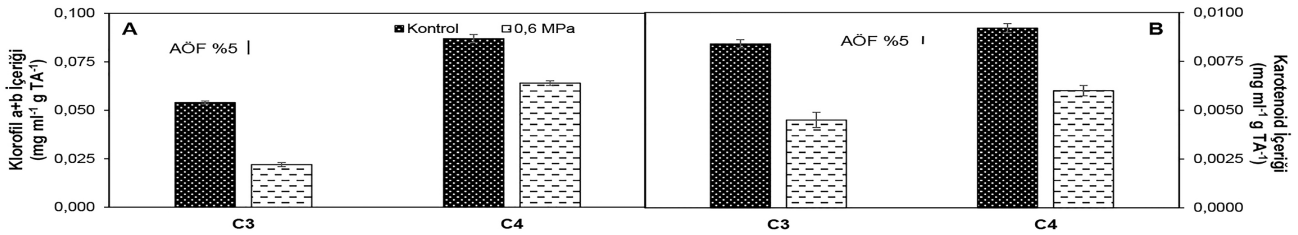
bir göstergesi olarak, su kıtlığı koşullarında tüm bitkilerde önemli derecede artış göstermiştir (Şekil 4.). Su kıtlığının bitki dokularında MDA ile ölçülen lipid peroksidasyonuna yol açtığını gösteren birçok çalışma bulunmaktadır (Fu ve Huang, 2001; Türkan ve ark., 2005; Ge ve ark., 2006).



Şekil 4. Su kıtlığı uygulamalarının buğday (C3) ve mısır (C4) bitkilerinin MDA içerikleri üzerine etkisi

Su kıtlığı koşullarının fotosentetik pigment içeriği üzerine etkileri incelenecek olursa, çeşitlerin klorofil a+b içerikleri su kıtlığı uygulamasıyla birlikte azalmış olduğu belirlendi (Şekil 5A.). En çok klorofil yıkımının ve/veya üretiminin engellendiği bitki çeşidi ise C3 bitkisidir. Kurumaya bağlı olarak gerçekleşen klorofil kaybının oksidatif stresten kaynaklanan fotooksidasyon ile ilişkili olabileceği bildirilmiştir (Fu ve Huang,

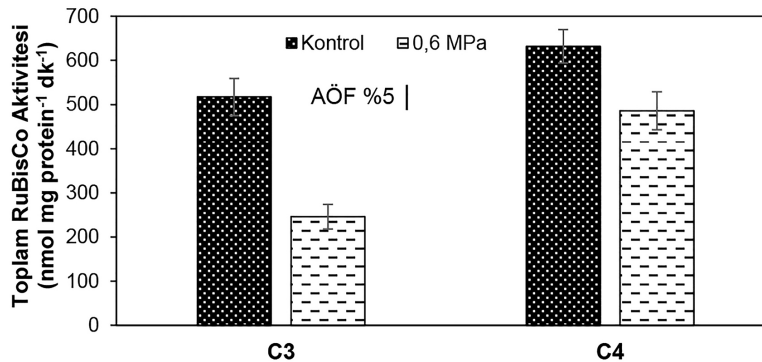
2001). Tüm fotosentetik organizmalarda, karotenoidler ya aşırı eksitasyon enerjisini ısı olarak dağıtarak ya da ROT'ları uzaklaştırıp lipid peroksidasyonunu azaltarak fotokoruyucu görev üstlenirler (Gill ve Tuteja, 2010). Hem C3 hem de C4 bitkilerinde karotenoid içeriklerinin su kıtlığı uygulamasıyla azalması (Şekil 5B.), fotokoruyucu mekanizmanın yetersiz kaldığının bir göstergesidir.



Şekil 5. Su kıtlığı uygulamalarının buğday (C3) ve mısır (C4) bitkilerinin klorofil (A) ve karotenoid (B) içeriği üzerine etkisi

Su kıtlığı stresi altında, CO<sub>2</sub> asimilasyon hızındaki ve klorofil içeriğindeki azalma, azalan RuBisCo miktar ve aktivitesindeki, fotosentetik elektron transportu ile fotofosforilasyondaki ve bu işlevlerle ilişkili metabolitlerin düzeylerindeki azalmadan

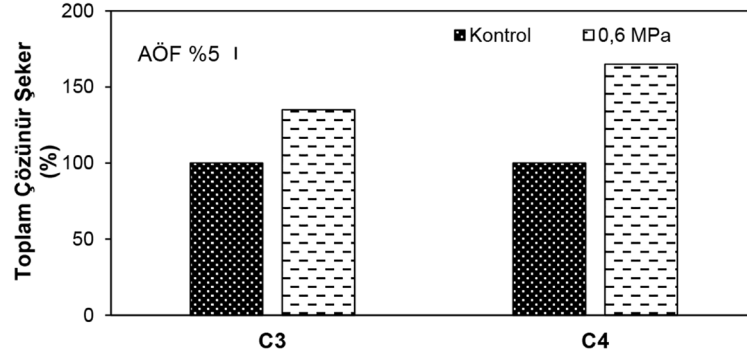
kaynaklanabilmektedir (Flexas ve Medrano, 2002; Parry ve ark., 2002). Benzer olarak, her iki bitkide de RuBisCo aktivitesinde belirgin azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 6.).



Şekil 6. Su kıtlığı uygulamalarının buğday (C3) ve mısır (C4) bitkilerinin toplam RuBisCo aktivitesi üzerine etkisi

Bitkilerin su kıtlığına ve streslere karşı en önemli cevaplarından biri farklı tipteki osmotik koruyucuları büyük oranda biriktirmeleridir. Şekerler bu osmotik

koruyucuların başlıcalarındandır. Toplam çözünür şeker miktarı su kıtlığı uygulamasında C4 bitkisinde C3 bitkisine göre daha fazla oranda artmıştır (Şekil 7.).



Şekil 7. Su kıtlığı uygulamalarının buğday (C3) ve mısır (C4) bitkilerinin toplam çözünür şeker içeriği üzerine etkisi

## SONUÇ

Su, biyokimyasal aktivitelerin gerçekleştiği ortam olması nedeni ile bilinen tüm yaşam formları için en önemli yaşam sıvısıdır. Bitkilerdeki büyüme, gelişme ve verim, topraktaki alınabilir suyun uygun düzeylerde bulunmasına bağlıdır. Yapılan çalışma ile in vitro koşullar altında osmotik çözelti kullanılarak bitkilerde oluşturulan su kıtlığı, bitkilerde büyüme ve gelişmeyi oldukça olumsuz yönde etkilemiştir. Yaprak dokularındaki su içeriğinin azalması, azalan fotosentetik aktivite, artan lipid peroksidasyonu, azalan fotosentetik pigment miktarı ve azalan RuBisCo aktivitesi araştırılan C3 ve C4 bitkilerinde su kıtlığının

fizyolojik etkilerinin göstergesidir. Ayrıca bu araştırma sonuçlarına göre, C3 bitkisini temsil eden buğday ile C4 bitkisini temsil eden mısır bitkilerinin uygulanan su kıtlığı koşullarına verdikleri tepkiler karşılaştırıldığında ise mısır bitkisinin incelenen tüm parametrelerce buğday bitkisine göre uygulanan 7 günlük -0.6 MPa düzeyindeki su kıtlığı uygulamasına karşı daha fazla dayanıklılık gösterdiği belirlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FEN-BAP-A-250414-41 nolu proje ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Alexieva V, Sergiev I, Mapelli S, Karanov E, 2001. The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat. *Plant Cell Environ.* 24: 1337-1344.
- Bauwe H, Hagemann M, Fernie AR, 2010. Photorespiration: players, partners and origin. *Trends Plant Sci.* 15: 330-336.
- Ceylan HA, Türkan İ, Sekemen AH, 2013. Effect of Coronatine on Antioxidant Enzyme Response of Chickpea Roots to Combination of PEG-Induced Osmotic Stress and Heat Stress. *J Plant Growth Regul.* 32: 72-82.
- Cornic G, 2000. Drought Stress Inhibits Photosynthesis by Decreasing Stomatal Aperture-Not by Affecting ATP Synthesis. *Trends Plant Sci.* 5: 187-188.
- de Azevedo Neto AD, Prisco JT, Enéas-Filho J, de Abreu CEB, Gomes-Filho E, 2006. Effect of salt stress on antioxidative enzymes and lipid peroxidation in leaves and roots of salt-tolerant and salt-sensitive maize genotypes. *Environ. Exp. Bot.* 56: 87-94.

- Du YC, Nose A, Kawamitsu Y, Murayama S, Wasano K, Uchida Y, 1996. An improved spectrophotometric determination of the activity of Ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase. *Japanese Journal of Crop Science.* 65: 714-721.
- Flexas J, Medrano H, 2002. Drought-inhibition of photosynthesis in C3 plants: stomatal and non-stomatal limitations revisited. *Ann. Bot.* 83: 183-189.
- Fu J, Huang B, 2001. Involvement of antioxidants and lipid peroxidation in the adaptation of two cool-season grasses to localized drought stress. *Environ. Exp. Bot.* 45: 105-114.
- Ge T, Sui F, Bai L, Lu Y, Zhou G, 2006. Effects of water stress on the protective enzyme activities and lipid peroxidation in roots and leaves of summer maize. *ASC.* 5(4): 291-298.
- Gill SS, Tuteja N, 2010. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. *Plant Physiol. Biochem.* 48: 909-930.
- Gowik U, Westhoff P, 2011. The path from C3 to C4 photosynthesis. *Plant Physiol.* 155: 56-63.

- Hoagland DR, 1920. Optimum nutrient solutions for plants. *Science*. 52(1354): 562-564.
- Hodges DM, DeLong JM, Forney CF, Prange RK, 1999. Improving the thiobarbituric acid-reactive-substances assay for estimating lipid peroxidation in plant tissues containing anthocyanin and other interfering compounds. *Planta*. 207: 604-611.
- Hodges M, 2003. Oxidative stress in postharvest produce. In: Hodges M (ed) *Postharvest of Oxidative Stress in Horticultural Crops*. Food Products Press, New York. 1-12 p.
- Kerepesi I, Galiba G, 2000. Osmotic and salt stress-induced alteration in soluble carbohydrate content in wheat seedlings. *Crop Science*. 40: 482-487.
- Lichtenthaler HK, 1987. Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods Enzymol*. 148: 350-382.
- Miyashita K, Tanakamaru S, Maitani T, Kimura K, 2005. Recovery responses of photosynthesis, transpiration, and stomatal conductance in kidney bean following drought stress. *Environ Exp Bot*. 53: 205-214.
- Parry MJ, Androlojc JP, Khan S, Lea PJ, Keys AJ, 2002. Rubisco activity: effects of drought stress. *Ann Bot*. 89: 833-839.
- Rizza F, Pagani D, Stanca AM, Cattivelli L, 2001. Use of chlorophyll fluorescence to evaluate the cold acclimation and freezing tolerance of winter and spring oats. *Plant Breed*. 120: 389-396.
- Schreiber U, Bilger W, Neubauer C, 1994. Chlorophyll fluorescence as a noninvasive indicator for rapid assessment of in vivo photosynthesis. *Ecophysiology of Photosynthesis*. Schulze, E.D., Martyn, M., Caldwell, M.M. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin.. 49-70 p.
- Strasser RJ, Srivastava A, Tsimilli-Michael M, 2000. The Fluorescent Transient as a Tool to Characterise and Screen Photosynthetic Samples. Ed: Yunus M, Pathre U, Mohanty P, *Probing Photosynthesis: Mechanisms, Regulation and Adaptation* Taylor and Francis, London. 445-483 p.
- Strasser BJ, Strasser RJ, 1995. Measuring fast fluorescence transients to address environmental questions: the JIP-test. In: Mathis, P. (Ed.), *Photosynthesis: From Light to Biosphere*, vol. V. Kluwer Academic Publisher, The Netherlands. 977-980 p.
- Strasser RJ, Tsimilli-Michael M, Qiang S, Goltsev V, 2010. Simultaneous in vivo recording of prompt and delayed fluorescence and 820-nm reflection changes during drying and after rehydration of the resurrection plant *Haberlea rhodopensis*. *Biochim. Biophys. Acta*. 1797 (6-7): 1313-1326.
- Türkan İ, Bor M, Özdemir F, Koca H, 2005. Differential responses of lipid peroxidation and antioxidants in the leaves of drought-tolerant *P. acutifolius* Gray and drought-sensitive *P. vulgaris* L. subjected to polyethylene glycol mediated water stress. *Plant Sci*. 168: 223-231.
- Uzilday B, Türkan İ, Özgür R, Sekmen AH, 2014. Strategies of ROS regulation and antioxidant defense during transition from C3 to C4 photosynthesis in genus *Flaveria* under PEG-induced osmotic stress. *J Plant Physiol*. 171: 65-75.
- Vandoorne B, Mathieu AS, Van den Ende W, Vergauwen R, Perilleux C, Javaux M, Lutts S, 2012. Water stress drastically reduces root growth and inulin yield in *Cichorium intybus* (var. *sativum*) independently of photosynthesis. *J. Exp. Bot*. 63 (12): 4359-4373.
- Vassilev A, 2004. Cadmium-induced changes in chloroplasts lipids and photosystem activities in barley plants. *Biol Plantarum*. 48: 153-156.
- Way DA, 2012. What lies between: the evolution of stomatal traits on the road to C4 photosynthesis. *New Phytol*. 193: 291-293.
- Yemm EW, Willis J, 1954. The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone. *Biochemical Journal*. 57: 508-514.



## Yeşil Çaydaki Antioksidan Moleküllerin Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Yöntemler ile İncelenmesi

Vildan ENİSOĞLU ATALAY<sup>1</sup>

**ÖZET:** Güçlü bir antioksidan olan yeşil çay, antimutajenik, antikanserojen ve antibakteriyel özellikler taşır. Yeşil çayın çoklu bileşenleri arasında flavonoidler, yeşil çayın antioksidan aktivitelerine büyük ölçüde katkıda bulunur. Bu çalışmada yeşil çay bitkisinin içinde bulunan moleküllerden OH grubu fazla olan gallokateşin, kaempferinin, striktinin, theaflavin ve isoviteksin molekülleri üzerinde durulmuştur. İncelenen bileşiklerin antioksidatif kapasitesini analiz etmek için üç ana antioksidan mekanizma HAT, SET-PT ve SPLET incelenmiştir. Hesaplamaları Gaussian09 programı kullanılarak M062X/6-311+Gdp, moleküler tanımlayıcılar için ise HF/6-31++Gdp metotları ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada gaz fazında SPLET mekanizması etanol fazında ise SET-PT mekanizması tercih edilmiştir. Antioksidan aktivite sırası gaz fazında gallokateşin>kaempferitin>isoviteksin>striktinin>theaflavin şeklinde iken etanol fazında ise isoviteksin>striktinin>gallokateşin>kaempferitin>theaflavin'dir.

**Anahtar Kelimeler:** antioksidan, DFT, yeşil çay, MO62X, moleküler tanımlayıcılar.

## Investigation of Antioxidant Molecules in Green Tea by Quantum Chemical Approaches

**ABSTRACT:** A strong antioxidant, green tea, has antimutagenic, anticarcinogenic and antibacterial properties. Among the multiple components of green tea, flavonoids are a major contributor to the antioxidant activity. In this study, the molecules of galocatechin, kaempferinin, strictinin, theaflavin and isoviteksin molecules, which are OH groups in the green tea plant, are emphasized. The three major antioxidant mechanisms HAT, SET-PT and SPLET have been examined to analyze the antioxidative capacity of the compounds studied. Calculations were performed using the Gaussian09 program M062X/6-311+Gdp and the molecular descriptors using HF/6-31++Gdp methods. The SPLET mechanism in the gas phase and the SET-PT mechanism are preferred in the ethanol phase. The antioxidant activity in the gas phase is galocatechin>kaempferitin>isoviteksin> strictinin>theaflavin and in the ethanol phase it is isoviteksin>strictinin>galocatechin> kaempferitin>theaflavin.

**Keywords:** antioxidant, DFT, green tea, MO62X, molecular descriptors.

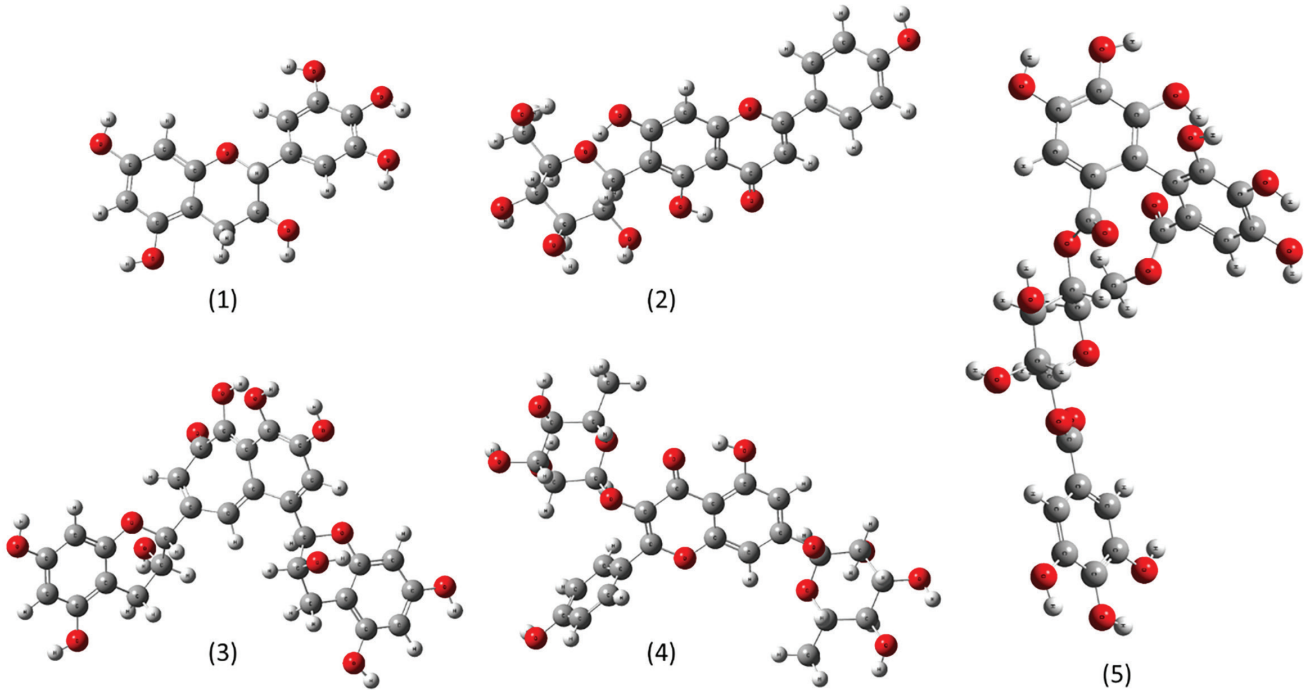
<sup>1</sup> Vildan ENİSOĞLU ATALAY (0000-0002-5086-7265), Üsküdar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, İstanbul, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Vildan ENİSOĞLU ATALAY, vildan.enisoglu@uskudar.edu.tr

## GİRİŞ

Oksidatif stres homeostatik süreçler başarısız olduğunda reaktif oksijen türlerinin artışı (ROS) ile onları detoksifiye ederek, antioksidanların yetersizliği sonucu oksidatif dengenin bozulması sonucu meydana gelen hücre ve doku hasarı hücre içi lipid, protein ve DNA gibi makromoleküllerin hasarına hücre zedelenmesi veya hücre ölümlerine neden olur olarak tanımlanmaktadır (Özcan ve ark., 2015; Reed, 1995; Younes, 1999). Oksidatif stres başta kanser olmak üzere ateroskleroz, hipertansiyon, kardiyovasküler, nörolojik hastalıklar, inflamatuvar bozukluklar diyabet, iskemik hastalıklar ve maligniteler gibi yaşam tarzı ile ilişkili hastalıkların patogeneğinde rol oynadığı çeşitli araştırmalar sonucunda görülmüştür (Berlett ve Stadtman, 1997; Şahin ve ark., 2012). İnsan sağlığı bakımından antioksidan fonksiyonları ile ön plana çıkan maddeler E ve C vitaminleri, karotenoidler ve

fenolik maddelerdir. Çay, fenolik maddelerce zengin içeceklerden birisidir (Younes, 1999; Bruno ve ark., 2006). Siyah çaya göre daha yüksek antioksidan özelliğe sahip olan yeşil çay ekstraktlarının zincir kırma aktivitesi ve aktif oksijen yok etme özelliği de siyah çaydan daha yüksektir (Manzocco ve ark., 1998 Higdon ve Frei, 2003). Yeşil çay hidrojen peroksiti suya indirmeye yarayan katalaz ve glutatyon peroksidazı artırır (Chung ve ark., 2012; Guo ve ark., 1999). Manzocco ve arkadaşlarına göre (Manzocco ve ark., 1998; Zhou ve ark., 2004), yeşil çayın antioksidan kapasitesi ve kalitesini değerlendirmek için esas olarak içerdikleri flavanollerin antioksidan yeteneği hidroksil gruplarının sayısı, bağlandığı yere göre değişkenlik göstermektedir (Zhishen ve ark., 1999; Benzie ve Strain, 1999). Theaflavinler, thearubiginler gibi polifenoller ve özellikle kateşinler gibi bileşenlerin antioksidan etkilerden sorumlu olduğuna inanılmaktadır (Krzysztof, 2005; Higdon ve Frei, 2003).



Şekil 1. Gallokateşin (1), isoviteksin (2), striktinin (3), kaempferitin (4) ve theaflavin (5) bileşiklerinin optimize geometrilerinin GaussView5 ile alınan kimyasal yapıları

Bu çalışmada tümör hücre hattına karşı en güçlü ve en çok bilinen yeşil çay bileşenlerinden *gallokateşin* (Crespy ve Williamson, 2004; Valcic ve ark., 1996), yeşil çay yapraklarında bulunan

*kaempferitin*, oksidatif stresi azalttığı ve radikal temizleme yeteneğiyle *theaflavinlerin* (Higdon ve Frei, 2003; Stangl ve ark., 2006), benzer farmakolojik özellikleri gösteren *isoviteksin* (He ve ark., 2016) ve

peroksi radikallerini azaltan *strictin* (Hirofumi ve ark., 2001; Bo ve ark., 2004) olmak üzere 5 adet polifenol bileşiğinin (Şekil 1) antioksidasyon mekanizmaları yaygın ve etkili bir yöntem olan kuantum kimyasal metotlar ile ve moleküler tanımlayıcıları incelenmiştir. Literatürde antioksidan tayininde kullanılan kuantum yönteme ait çok sayıda makale mevcuttur (Al-Majedy ve ark., 2016; R. Praveena ve ark., 2013; Zheng ve ark., 2017; Saqib ve ark., 2016; Sadasivam ve ark., 2011; De Souza, 2016). Kuantum yöntemler ile yapılan antioksidan aktivite tayininde molekül içinde hangi OH grubunun daha fazla aktif olduğunun tespit edilmesi özellikle yapılacak yeni molekül araştırmaları için önemli bir ipucu sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar ile incelenen bileşiklerin OH gruplarının aktivitelerine göre sıralamaları yapılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

İncelenen moleküllerin tamamı Dr.Duke's Phytochemical ve Ethonobatical Databases-USDA (Dr.Duke's, 1992) sitesinden incelenerek 5'ten fazla hidroksi grubu içeren isoviteksin, theaflavin, striktinin, gallokateşin ve kaempferitin polifenol molekülleri araştırma seti olarak seçilmiştir. Konformer taramaları

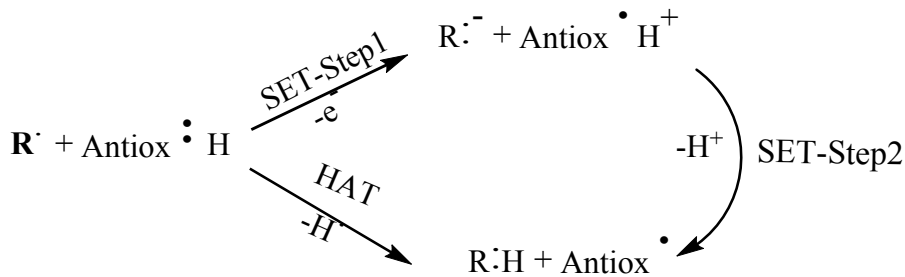
$$\text{BDE}=\text{H}(\text{ArO}\cdot)+\text{H}(\text{H}\cdot)-\text{H}(\text{ArOH})$$

Denk.1

İki basamaklı SET mekanizma ise 1. adımda serbest radikalın antioksidan molekülünden tek  $\bar{e}$  transferi yoluyla antioksidanın bir katyonik radikal ara ürün oluşması ve serbest radikal bileşiğinin anyonik forma geçmesinin ardından, 2. adımda anyonik formdaki serbest radikal antioksidan molekülünden bir H atomu alarak nötralize olur (Şekil 2). Bu mekanizma

Spartan'14 (Hehre, 2003) ile yarı deneysel PM6 (Stewart, 2008) yöntemi ile yapıldı. Geometri optimizasyonları HF/6-31Gd (Axel, 1993) metodu ile, antioksidan mekanizma hesaplamaları DFT/M062X/6-311+Gdp (Lee ve ark., 1988) ve TD enerji hesabı ve  $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$  enerjileri HF/6-31++Gdp metodu kullanılarak gaz ve etanol ortamlarında Gaussian09 (Frisch ve ark., 2009) ile gerçekleştirilmiş olup görüntüler GaussView5 (Dennington R ve ark., 2009) ile alınmıştır. Aynı metotla hesaplanan gaz fazında  $\text{H}(\text{H}^+)$ ,  $\text{H}(\text{e}^-)$  ve  $\text{H}(\text{H}\cdot)$  değerleri -0.15995 au, -0.48696 au, -0.49817 au; etanol fazında ise sırasıyla -0.15998 au, -0.61116 au, -0.49983 au olarak bulunmuştur.

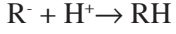
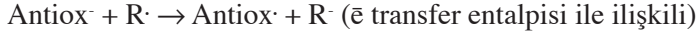
Literatürde hidrojen atomu transfer (HAT), tek  $e^-$  transfer (SET) ve SPLET olmak üzere 3 adet önemli antioksidan mekanizma vardır (Lu ve ark., 2014). HAT mekanizması, serbest radikalın antioksidanın bir H atomu ile birleştiği ve antioksidan radikalini tek adımda meydana geldiği, bağ ayrışma entalpisi (BDE)'nin hesaplandığı (Denk. 1) mekanizmadır (Şekil 2). O-H bağ enerjisi ne kadar düşük ise serbest radikallerin inaktive edilebilmesini o denli kolay sağlayacağı için düşük BDE değerleri incelen molekül için yüksek antioksidan kapasiteyi temsil eder (Nenadis ve Sigalas, 2011).



Şekil 2. SET ve HAT reaksiyon mekanizmaları



SPLET mekanizma üç adımda gerçekleşmektedir:



SPLET mekanizmada Antiox<sup>-</sup> anyonun oluşumu 1. adım, söz konusu bileşikteki OH<sup>-</sup> grubunun asitlik gücü (PA, Denk.4) ile ilişkilidir, 2. adım e<sup>-</sup> transfer entalpisi (ETE, Denk.5)'nden sorumludur ve son

adımda serbest radikalın nötralize olmuş formu elde edilir. Düşük PA ve ETE değerlerine sahip antioksidanların daha yüksek antioksidatif aktiviteye sahip olması beklenmektedir.



Moleküler tanımlayıcı olan elektronegatiflik (c), elektron afinitesi (EA), kimyasal sertlik (h) ve elektrofilitite indeksi (ω) antioksidan özelliklerini tespit etmek için kullanılan parametrelerdir. χ, η, S ve ω hesaplarında çalışmada  $IA=-E_{\text{HOMO}}$  ve  $EA=-E_{\text{LUMO}}$

değerleri Koopman'ın teorisine (Ji ve ark., 2006) göre nötral moleküllerin HOMO-LUMO enerjilerinin hesaplanması (Denk. 6-9) ile elde edilmişlerdir (Urbaniak ve ark., 2012).

$$X = -\mu \approx (IP + EA) / 2 \quad \text{Denk.6} \quad S \approx 1 / (2\eta) \quad \text{Denk.7}$$

$$\eta \approx (IP - EA) / 2 \quad \text{Denk.8} \quad \omega \approx \mu^2 / 2\eta \quad \text{Denk.9}$$

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Polifenol bileşiklerinin gaz ve etanol ortamlarında DFT/M062X/6-311+Gdp metodu ile elde edilen HAT mekanizması üzerinden hesaplanan BDE değerleri Çizelge 1'de listelenmiştir. Çizelge 1 incelendiğinde genel eğilim olarak etanol ortamında hemen hemen çalışılan tüm polifenol bileşiklerinde birkaç istisna dışında BDE değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. İncelenen moleküller arasında gaz ve etanol fazında en düşük BDE theaflavin 5-OH grubunda sırasıyla 184.10

kJ mol<sup>-1</sup>, 247.044 kJ mol<sup>-1</sup> tespit edilmiştir. Gaz fazında en büyük BDE değeri kaempferitin 6-OH (821.145 kJ mol<sup>-1</sup>)'da gözlenmişken, etanol solventinde en büyük BDE değeri isoviteksin 2-OH (1458.332 kJ mol<sup>-1</sup>)'a aittir. İncelenen moleküllerin BDE değerlerinin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri sırasıyla theaflavin > gallokateşin > striktinin > isoviteksin > kaempferitin etanol fazında ise theaflavin > striktinin > gallokateşin > isoviteksin > kaempferitin şeklindedir. Moleküllerinin gaz fazında tespit edilen BDE değerleri solventte tespit edilen değerlerden farklıdır.

**Çizelge 1.** DFT//M062X/6-311+Gdp yöntemi ile hesaplanan BDE (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri

striktinin			theaflavin			kaempferitin		
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol
3-OH	334.806	538.639	3-OH	589.216	484.427	5-OH	344.257	343.707
4-OH	326.666	578.8	4-OH	640.939	496.352	6-OH	821.145	338.726
10-OH	270.481	361.756	5-OH	<b>184.10</b>	<b>247.044</b>	7-OH	348.196	344.06
11-OH	268.643	284.606	6-OH	239.762	362.132	8-OH	746.633	348.474
12-OH	286.234	277.366	7-OH	469.231	397.379	9-OH	351.15	586.501
13-OH	279.407	272.062	8-OH	344.782	422.756	10-OH	336.977	340.979
14-OH	279.145	272.062	9-OH	660.63	429.896	13-OH	339.794	<b>326.676</b>
15-OH	<b>263.751</b>	269.438	11-OH	603.657	430.515	14-OH	<b>273.369</b>	530.522
16-OH	290.697	280.677	12-OH	682.684	436.479			
17-OH	263.796	<b>268.595</b>						
18-OH	280.72	274.732						
isoviteksin			gallokateşin					
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol			
2-OH	320.628	583.777	2-OH	327.253	548.236			
3-OH	324.304	582.234	3-OH	278.095	497.936			
4-OH	767.478	593.497	4-OH	346.095	504.645			
5-OH	1639.76	1458.332	5-OH	263.917	438.973			
6-OH	348.541	331.726	6-OH	<b>258.403</b>	390.986			
7-OH	299.361	298.776	7-OH	277.832	<b>269.6813</b>			
10-OH	<b>266.805</b>	<b>282.349</b>						

SET-PT mekanizması üzerinden hesaplanan polifenol türevi bileşiklerin IP değerleri (Çizelge 2) incelendiğinde IP değerleri için gaz ve solvent fazları

arasında yaklaşık 450 kJ mol<sup>-1</sup> ve 500 kJ mol<sup>-1</sup> daha düşük elde edilmiştir.

**Çizelge 2.** DFT//M062X/6-311+Gdp yöntemi ile hesaplanan IP (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri

molekül	gaz	etanol
gallokateşin	699.1421	265.2542
kaempferitin	747.4776	258.3631
striktinin	726.2636	251.6681
theaflavin	<b>610.2953</b>	<b>153.1068</b>
isoviteksin	732.5648	258.1268

Elektronun en kolay koparıldığı en fazla antioksidan olan molekül theaflavindir, bunu gaz fazında sırasıyla gallokateşin>striktinin>isoviteksin>kaempferitin takip etmektedir, etanol fazında ise striktinin>isoviteksin>kaempferitin>gallokateşin sırasındadır. Yüklü molekül türleri ortamların

polaritesine karşı oldukça duyarlıdır (Lee ve ark., 1988; Frisch ve ark., 2009). Polifenol türevi bileşikler için gaz ve etanol ortamlarında SET-PT mekanizmasının ikinci adımından elde PDE değerleri Çizelge 3'te listelenmiştir.



**Çizelge 3.** DFT//M062X/6–311+Gdp yöntemi ile hesaplanan PDE (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri

striktinin			theaflavin			kaempferitin		
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol
3-OH	1838.91	931.962	3-OH	2209.38	931.299	5-OH	1827.29	<b>659.501</b>
4-OH	1830.77	927.123	4-OH	2261.10	943.224	6-OH	2336.35	680.362
10-OH	1774.58	710.079	5-OH	<b>1804.19</b>	<b>693.972</b>	7-OH	1831.23	685.695
11-OH	1772.74	632.929	6-OH	1859.92	702.525	8-OH	2258.92	690.110
12-OH	1790.34	625.689	7-OH	2089.39	844.251	9-OH	1834.38	928.614
13-OH	1783.51	620.385	8-OH	1964.94	869.628	10-OH	1822.30	682.614
14-OH	1783.25	620.812	9-OH	2280.79	876.768	13-OH	1822.82	668.312
15-OH	<b>1767.85</b>	617.762	11-OH	2223.82	877.388	14-OH	<b>1756.40</b>	872.157
16-OH	1794.80	629.000	12-OH	2302.85	883.351			
17-OH	1767.90	<b>616.918</b>						
18-OH	1784.82	623.055						
isoviteksin			gallokateşin					
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	Etanol			
2-OH	1818.67	925.610	2-OH	1824.36	922.72			
3-OH	1822.34	924.067	3-OH	1773.95	874.42			
4-OH	2265.52	935.330	4-OH	1841.95	879.13			
5-OH	3138.24	1800.38	5-OH	1759.77	813.46			
6-OH	1846.76	673.559	6-OH	<b>1754.26</b>	765.26			
7-OH	1797.40	640.609	7-OH	1773.69	<b>644.17</b>			
10-OH	<b>1764.84</b>	<b>611.959</b>						

Çizelge 3 incelendiğinde IP ve PDE değerlerinin gaz fazındakilere kıyasla önemli ölçüde değiştiği ve özellikler PDE değerlerindeki değişimin yaklaşık olarak 1100-1600 kJ mol<sup>-1</sup> arasında düştüğü belirlenmiştir. Gallokateşin molekülünün gaz fazında 6-OH bağının PDE enerjisi (1754.26 kJ mol<sup>-1</sup>) en düşük çıkarken

etanol fazında isoviteksin molekülünün 10-OH bağı (1764.84 kJ mol<sup>-1</sup>) için en düşük bulunmuştur. SET-PT mekanizması için gaz fazında PDE değerleri sıralaması gallokateşin < kaempferitin < isoviteksin < striktinin < theaflavin etanol fazında ise isoviteksin < striktinin < gallokateşin < kaempferitin < theaflavin sırasındadır.

**Çizelge 4.** DFT//M062X/6–311+Gdp yöntemi ile hesaplanan PA değerleri(kJ mol<sup>-1</sup>)

striktinin			theaflavin			kaempferitin		
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol
3-OH	1177.79	947.479	3-OH	1175.13	971.487	5-OH	1225.80	970.479
4-OH	1165.15	935.396	4-OH	1172.76	960.982	6-OH	1201.65	956.400
10-OH	1077.72	863.305	5-OH	<b>995.067</b>	<b>834.96</b>	7-OH	1225.27	966.683
11-OH	1094.79	881.896	6-OH	1034.66	866.46	8-OH	1145.98	941.673
12-OH	1123.67	886.012	7-OH	1101.88	892.721	9-OH	1158.59	938.380
13-OH	1098.73	873.675	8-OH	1068.01	883.900	10-OH	1185.10	948.109

14-OH	1077.98	863.883	9-OH	1091.37	885.259	13-OH	1133.12	914.181
15-OH	<b>1028.62</b>	<b>850.296</b>	11-OH	1091.11	891.147	14-OH	<b>1115.00</b>	<b>882.489</b>
16-OH	1125.77	889.196	12-OH	1115.27	895.348			
17-OH	1062.23	858.154						
18-OH	1079.56	866.928						

isoviteksin			gallokateşin		
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol
2-OH	1142.31	938.928	2-OH	1176.97	949.213
3-OH	1159.37	994.317	3-OH	1089.01	881.849
4-OH	1179.59	949.598	4-OH	1109.23	888.229
5-OH	2065.45	1816.37	5-OH	1128.39	887.114
6-OH	1148.09	923.706	6-OH	<b>1083.76</b>	<b>867.515</b>
7-OH	<b>1063.81</b>	881.318	7-OH	1164.89	903.009
10-OH	1070.63	<b>878.429</b>			

SPLET mekanizmasından gaz ve etanol fazında hesaplanan elde edilen PA değerleri (Çizelge 4) incelendiğinde etanol fazındaki PA değerlerinin gaz fazındaki değerlerden yaklaşık 200 kJ mol<sup>-1</sup> düşük olduğu bulunmuştur. Theaflavin molekülünün 5-OH grubunun diğer moleküllerin OH gruplarının PA değerlerinden daha küçük olduğu dolayısıyla 5-O<sup>-</sup> anyon oluşumunun diğer anyon oluşumlarından daha kolay olabileceği anlamına gelir. SPLET mekanizmasında PA'ların değerine göre en yüksek antioksidan etki gösteren molekül theaflavindir, diğer

moleküllerin antioksidan sıralaması ise striktinin > isoviteksin > gallokateşin > kaempferitin şeklindedir. Gaz ve etanol fazlarında hesaplanan ETE değerleri (Çizelge 5) incelendiğinde gaz fazındaki sıralaması kaempferitin < gallokateşin < isoviteksin < striktinin < theaflavin şeklinde iken etanol fazında isoviteksin < gallokateşin < kaempferitin < striktinin < theaflavin şeklindedir. Düşük ETE değerleri yüksek antioksidan etkiyi temsil etmeleri nedeni ile en yüksek antioksidan etkiyi gaz fazında kaempferitin 5-OH, etanol fazında ise isoviteksin 3-OH grubu göstermiştir.

Çizelge 5. DFT//M062X/6-311+Gdp metodu ile hesaplanan ETE değerleri (kJ mol<sup>-1</sup>)

striktinin			theaflavin			kaempferitin		
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol
3-OH	<b>41.118</b>	236.131	3-OH	287.165	125.958	5-OH	<b>2.786</b>	<b>-26.801</b>
4-OH	45.844	243.374	4-OH	339.211	141.412	6-OH	536.004	-17.702
10-OH	77.087	98.4221	5-OH	<b>60.79</b>	17.638	7-OH	7.249	-22.653
11-OH	58.184	2.6812	6-OH	86.055	<b>4.125</b>	8-OH	514.233	6.771
12-OH	46.894	<b>-8.6753</b>	7-OH	242.193	111.077	9-OH	77.087	248.091
13-OH	65.01	-1.643	8-OH	155.029	144.382	10-OH	50.57	-7.277
14-OH	85.489	8.5766	9-OH	436.481	147.291	13-OH	91.003	12.466
15-OH	119.621	19.1135	11-OH	381.908	144.981	14-OH	42.693	248.008
16-OH	49.257	-7.532	12-OH	434.712	146.963			
17-OH	86.014	10.4117						
18-OH	85.489	7.7744						
isoviteksin			gallokateşin					
bağ	gaz	etanol	bağ	gaz	etanol			
2-OH	62.647	244.8296	2-OH	35.867	198.993			
3-OH	49.257	<b>-74.6523</b>	3-OH	73.412	216.057			
4-OH	<b>29.041</b>	243.8784	4-OH	121.196	216.386			
5-OH	458.835	241.9025	5-OH	19.852	151.83			
6-OH	84.964	7.9998	6-OH	58.972	123.441			
7-OH	119.883	17.4378	7-OH	<b>7.774</b>	<b>-33.357</b>			
10-OH	80.501	-8.3225						

Flavonoidin e<sup>-</sup> verme yeteneği HOMO enerjileri ile ilgilidir, düşük HOMO enerjisi proton vermekteki zayıf yetenekleri, yüksek HOMO enerjisi ise daha güçlü e<sup>-</sup> bağışlama yeteneklerini gösterir (Axel, 1993; Vleeschouwer ve ark., 2007). Gaz ve etanol fazlarında en yüksek HOMO enerjisi ile en güçlü e<sup>-</sup> veren yeteneğe theaflavin (sırasıyla -0.2055 eV ve -0.2103 eV) molekülünün sahip olduğu, diğer moleküllerdeki sıralamanın ise gallokateşin > striktinin > isoviteksin > kaempferitin şeklinde (Çizelge 6) olduğu tespit

edilmiştir. Δ(HOMO-LUMO) molekülün kimyasal kararlılığını göstermektedir. ΔE enerjinin küçük olması reaktantların etkileşimini ve reaksiyon kolaylığını, dolayısıyla daha antioksidan özellik taşıdığını göstermektedir. Dolayısıyla en kararlı ve antioksidan etkisi en fazla olan molekül sıralaması theaflavin(0.1246 eV) > isoviteksin(0.1604 eV) > kaempferitin (0.1666 eV) > striktinin(0.1751 eV) > gallokateşin(0.1958 eV) şeklindedir.

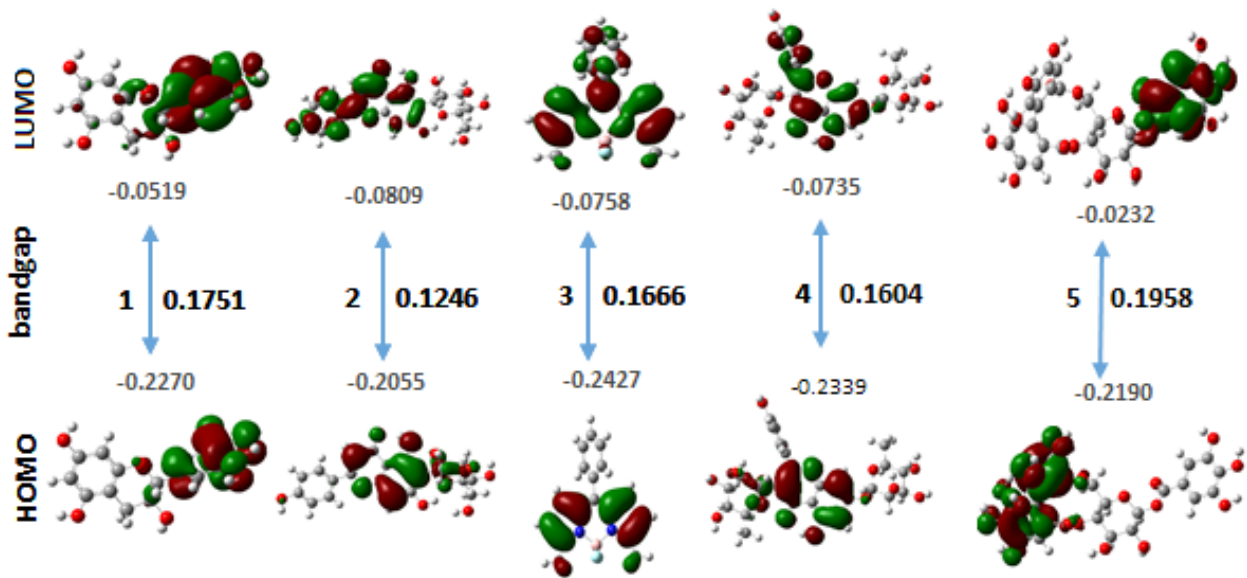
Çizelge 6. TDSP//HF/6-31++Gdp metodu ile hesaplanan moleküler tanımlayıcılar

	striktinin		theaflavin		keampferitin		isoviteksin		gallokateşin	
	gaz	etanol	gaz	etanol	gaz	etanol	gaz	etanol	gaz	etanol
HOMO	-0.2270	-0.2337	<b>-0.2055</b>	<b>-0.2103</b>	-0.2427	-0.2432	-0.2339	-0.2359	-0.2190	-0.2272
LUMO	-0.0519	-0.0564	-0.0809	-0.0883	-0.0761	-0.0758	-0.0735	-0.0754	-0.0232	-0.0172
$\Delta E$	0.1751	0.1773	<b>0.1246</b>	<b>0.122</b>	0.1666	0.1674	0.1604	0.1605	0.1958	0.21
$\chi$	0.1394	0.1450	0.1432	0.1493	0.1594	0.1595	0.1537	0.1556	0.1211	0.1222
$\eta$	0.0875	0.0886	0.0623	0.061	0.0833	0.0837	0.0802	0.0802	0.0979	0.105
S	5.7110	5.6401	8.0256	8.1967	6.0024	5.9737	6.2344	6.2305	5.1072	4.7619
$\omega$	0.1110	0.1185	0.1645	0.1827	0.1525	0.1519	0.1472	0.1508	0.0748	0.0711

İncelenen polifenol türevi bileşiklerin için HF/6-31++Gdp yöntemi ile elde edilen HOMO-LUMO dağılımları Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde genel olarak HOMO orbitalleri moleküllerde daha çok fenolik OH grubunun olduğu bölgelerde lokalize olurken LUMO orbitalleri ise aksine molekülün OH gruplarının daha az olduğu bölgelerde lokalize olmuşlardır.

Hesaplanan  $c$ ,  $h$ ,  $S$  ve  $\omega$  moleküler özellikleri incelenen moleküllerin çalışılan ortamlarda  $e^-$  alıcısı yerine  $e^-$  vericisi olarak hareket etmeyi tercih ettiklerini

açıkça göstermektedir. Bu antioksidatif aktivitelerinin bir göstergesidir. Öte taraftan termodinamik olarak tercih edilen mekanizmayı tespit ederken hesaplanan IP ve BDE değerleri PA değerlerinden daha yüksek olduğundan termodinamik açıdan SPLET mekanizmasının gaz fazında en uygun prosesi temsil edildiği bulunmuştur. En düşük PA değerinin büyüklüğünden gaz fazında antioksidatif kapasite artışı sırayla theaflavin > striktinin > isoviteksin > gallokateşin > keampferitin şeklindedir. Gaz fazından etanol solventine geçişte PA'larda büyük azalma gözlenmesi SPLET'i HAT ve SET-PT'den daha uygun bir mekanizma haline getirir.



Şekil 3. İncelenen gallokateşin (1), isoviteksin (2), striktinin (3), keampferitin (4) ve theaflavin (5) bileşiklerinin HF/6-31++Gdp yöntemi ile gaz fazındaki HOMO-LUMO dağılımları, bandgap ( $\Delta E$ ) ve  $E_{HOMO}-E_{LUMO}$  değerleri

Flavonoidler için yapılan bu çalışma polar çözücülerde SPLET mekanizmasının önemli bir rolü olduğunu doğrulamıştır. En düşük PA değerine bakılarak moleküllerin gaz fazında antioksidatif kapasitelerinin sıralaması isoviteksin > theaflavin > striktinin > gallokateşin > kaempferitin şeklindedir. PA değerine bakılarak gaz fazında en yüksek antioksidan özellik gösteren molekülün theaflavin olduğu söylenebilir.

## SONUÇ

Bu çalışmada yeşil çayın içinde 5'ten fazla OH grubu içeren gallokateşin, theaflavin, isoviteksin, kaempferitin ve striktinin molekülleri gaz ve etanol fazlarında HAT, SET-PT ve SPLET olmak üzere üç ana antioksidasyon mekanizma incelenerek BDE, ETE, PA, ETE ve PDE değerleri ile DFT//M062X metodu ile incelemiştir. HAT mekanizması için gaz fazında BDE'ye göre antioksidan dizisi theaflavin > gallokateşin > striktinin > isoviteksin > kaempferitin iken etanol fazında ise theaflavin > striktinin > gallokateşin > isoviteksin > kaempferitin şeklindedir. SET-PT mekanizması için gaz fazında en düşük PDE'ye göre antioksidan kabiliyeti dizisi gallokateşin > kaempferitin > isoviteksin > striktinin > theaflavin şeklinde iken etanol fazında ise isoviteksin > striktinin

> gallokateşin > kaempferitin > theaflavin sırasındadır. SPLET mekanizmasından elde edilen PA değerleri incelendiğinde en yüksek antioksidan etki sıralaması theaflavin > striktinin > isoviteksin > gallokateşin > kaempferitin şeklindedir. Hesaplanan IP ve BDE değerleri PA değerlerinden daha yüksek olduğundan termodinamik açıdan SPLET mekanizmasının gaz fazında en uygun prosesi temsil edildiği bulunmuştur. Polar faz yüklü türlerin entalpilerinde önemli değişiklikler meydana getirmekte olup bunlar baskın olarak SET-PT ve SPLET'i, özellikle de PA değerlerini etkilemişlerdir. Bu çalışmada gaz fazında SPLET mekanizması etanol fazında ise SET-PT mekanizması tercih edilir. Antioksidan aktivite sırası gaz fazında gallokateşin > kaempferitin > isoviteksin > striktinin > theaflavin şeklinde iken etanol fazında ise isoviteksin > striktinin > gallokateşin > kaempferitin > theaflavin sıralamasındadır. HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark  $\Delta E$  enerjisinin küçük olması reaktantların etkileşimini ve reaksiyon kolaylığını tanımlar ve bu enerjinin en düşük olduğu theaflavin (0.1249 eV) molekülü için daha antioksidan karakter taşımaktadır. Bu çalışmalar isoviteksin, theaflavin, striktinin, gallokateşin, kaempferitin moleküllerinin gaz ve etanol fazlarındaki antioksidatif kapasitesine dair bilgi edinmemizi sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- ACD/Chemsketch, 2017, Version 2.1, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada.
- Al-Majedy Y K, Al-Amiry A A, Kadhum A A H, Mohamad A B, 2016. Antioxidant Activities of 4-Methylumbelliferone Derivatives, PLoS One. 2016; 11(5), e0156625
- Axel DB, 1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. The Journal of Chemical Physics, 98, 1372.
- Benzie IF, Strain JJ, 1999. Ferric Reducing/Antioxidant Power Assay: Direct Measure of Total Antioxidant Activity of Biological Fluids and Modified Version for Simultaneous Measurement of Total Antioxidant Power and Ascorbic Acid Concentration. Methods in Enzymology. 299, 15-27.
- Berlett BS, Stadtman ER, 1997. Protein Oxidation in Aging, Disease and Oxidative Stress. The Journal of Biological Chemistry, 272 (33): 20313-6.
- Bo Zhou, Li Yang, Zhong-Li Liu, 2004. Striktinin as An Efficient Antioxidant in Lipid Peroxidation. Chemistry and Physics of Lipids, 131(1):15-25.
- Bruno RS, Leonard SW, Atkinson J, Montine TJ, Ramakrishnan R, Bray TM, Traber MG, 2006. Faster Plasma Vitamin E Disappearance in Smokers is Normalized by Vitamin C Supplementation. Free Radical Biology and Medicine, 40(4):689-97.
- Chung MY, Park HJ, Manautou JE, Koo SI, 2012. Green Tea Extract Protects Against Nonalcoholic Steatohepatitis in Ob/Ob Mice by Decreasing Oxidative and Nitritative Stress Responses Induced by Proinflammatory Enzymes. The Journal of Nutritional Biochemistry, 23 (4): 361-7.
- Crespy V, Williamson G, 2004. A Review of the Health Effects of Green Tea Catechins in Vivo Animal Models. The Journal of Nutrition. 134 (12): 3431-3440.
- De Souza GLC, De Oliveira LMF, Vicari RG, Brown A, 2016. DFT investigation on the structural and antioxidant properties of new isolated interglycosidic O-(1→3) linkage flavonols, Journal of Molecular Modelling, 22:100
- Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases, 1992-2016, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture.



- Frisch MJ, "Gaussian 09", Gaussian, Inc, 2009. Version 6.
- GaussView, Version 5, Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Guo Q, Zhao B, Shen S, Hou J, Hu J, Xin W, 1999. ESR Study on the Structure-Antioxidant Activity Relationship of Tea Catechins and Their Epimers. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1427 (1): 13-23.
- He M, Min JW, Kong WL, He XH, Li JX, Peng BW, 2016. A Review on the Pharmacological Effects of Vitexin and Isovitexin. *Fitoterapia*, 115: 74-85.
- Hehre WJ, 2003. A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations, Wavefunction, Inc., Irvine, CA.
- Higdon JV, Frei B, 2003. Tea Catechins and Polyphenols: Health Effects, Metabolism and Antioxidant Functions. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43(1):89-143.
- Hirofumi T, Takao K, Toshio M, Sousuke T, Miki Y, Mitsuaki S, Mari YM, Koji Y, 2001. Identification of An Inhibitor for Interleukin 4-Induced E Germline Transcription and Antigen-Specific Ige Production in Vivo. *Biochemical And Biophysical Research Communications*, No: 280, 53-60.
- Ji L, Zeng QX, Wei ML, Jin LW, Zhong QY, 2006. Koopmans Theorem for Large Molecular Systems within Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 110 (43): 12005-12009.
- Krzysztof B, 2005. Free radicals in chemistry, biology and medicine: contribution of radiation chemistry. *Nukleonika*, 50 (3): 67-76.
- Lee C, Yang W, Parr RG, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37: 785-789.
- Lu L, Qiang M, Li F, Zhang H, Zhang S, 2014. Theoretical Investigation on the Antioxidative Activity of Anthocyanidins: A DFT/B3LYP Study. *Dyes And Pigments*, 103: 175-182.
- Manzocco L, Anese M, Nicoli MC, 1998. Antioxidant Properties of Tea Extracts as Affected by Processing. *Lebensmittel-Wissenschaft Und -Technologie* 31: 694-698.
- Nenadis N, Sigalas MP, 2011. A DFT Study on the Radical Scavenging Potential of Selected Natural 3',4'-Dihydroxy Aurones. *Food Research International*, 44 (1): 114-120.
- Özcan O, Erdal H, Çakırca G, Yönden Z, 2015. Oksidatif Stres ve Hücre İçi Lipit, Protein ve DNA Yapıları Üzerine Etkileri. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, 6 (3): 331-336.
- Praveena R, Sadasivam K, Kumaresan R, Deepa V, Sivakumar R, 2013. Experimental and DFT studies on the antioxidant activity of a C-glycoside from *Rhynchosia capitata* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 10: 442-452.
- Reed DJ, 1995. Toxicity of Oxygen In Molecular And Cellular Mechanisms of Toxicity. CRC Press, pp. 35-68, Boca Raton- USA.
- Sadasivam K, Kumaresan R, 2011. Theoretical investigation on the antioxidant behavior of chrysoeriol and hispidulin flavonoid compounds – A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 963: 227-235.
- Saqib M, I Shahid, M Asif, and A Raheel, 2016. Theoretical Investigation for Exploring the Antioxidant Potential of Chlorogenic Acid: A Density Functional Theory Study, *International Journal of Food Properties*, 19:745-751.
- Stangl V, Lorenz M, Stangl K, 2006. The Role of Tea and Tea Flavonoids in Cardiovascular Health. *Molecular Nutrition Food Research*, No: 50., 218-228.
- Stewart JJP, 2008. *J Mol Model*. 14 (6): 499-535; Stewart JJP, 2009. *J. Mol. Model*. 15: 765-805
- Şahin DY, Elbasan Z, Gür M, Türkoğlu C, Özaltun B, Sümbül Z, Çaylı M, 2012. Relationship Between Oxidative Stress Markers and Cardiac Syndrome. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, 3 (2): 174-180.
- Urbaniak A, Molski M, Szelag M, 2012. Quantum-Chemical Calculations of the Antioxidant Properties of Trans-P-Coumaric Acid and Trans-Sinapinic Acid. *Computational Methods in Science And Technology*, 18 (2): 117-128.
- Valcic S, Timmermann BN, Alberts DS, Wächter GA, Krutzsch M, Wymer J, Guillén JM, 1996. Inhibitory Effect of Six Green Tea Catechins And Caffeine on the Growth of Four Selected Human Tumor Cell Lines. *Anti-Cancer Drugs*, 7 (4): 461-468.
- Vleeschouwer F, Van Speybroeck V, Waroquier M, Geerlings P, Proft F, 2007. Electrophilicity and Nucleophilicity Index for Radicals. *Organic Letters*, 14, 2721-2724.
- Younes M, 1999. Free Radicals and Reactive Oxygen Species, in Toxicology, 'By H. Marguardt, Mechanisms of Antioxidant and Pro-Oxidant Effects of Lipoic Acid in the Diabetic and Nondiabetic Kidney'. *Kidney International*, 67 (4): 1371 - 1380.
- Zheng YZ, Deng G, Liang Q, Chen DF, Guo R, Lai RC, 2017. Antioxidant Activity of Quercetin and Its Glucosides From Propolis: A Theoretical Study. *Scientific Reports*, 7(1): 7543.
- Zhishen, J, Mengcheng T, Jianming W, 1999. The Determination of Flavonoid Contents in Mulberry and Their Scavenging Effects on Superoxide Radicals *Food Chemistry*. 64: 555-559.
- Zhou B, Pan J, Dai F, Zhao CY, Zhang LP, Wei QY, Yang L, Zheng RL, Liu ZL, 2004. Redifferentiation of Human Hepatoma Cells Induced by Green Tea Polyphenols. *Research on Chemical Intermediates*, 30:627-636.



## Kerozende Di-2-etilhekzil Fosforik Asit İçeren Bulk Sıvı Membranla Çinko İyonlarının Taşınımına Karıştırma Hızının Etkisi

Züleyha BİNGÜL<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, sıvı membran prosesiyle çinko iyonlarının çift yönlü taşınımına taşıyıcı ve verici faz karıştırma hızlarının etkisi incelenmiştir. Taşıyıcı olarak kerozende çözünmüş di-2-etilhekzil fosforik asit kullanılmıştır. Denemelerde verici faz karıştırma hızı 100 rpm’de sabit tutulurken yakalayıcı faz karıştırma hızı 100, 200, 300 ve 450 rpm olarak değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çalışılan karıştırma hızlarında verici fazdaki çinko iyonlarının zamanla tek üssel logaritmik eğri verecek şekilde azaldığını, yakalayıcı fazda ise arttığını göstermiştir. Denemelerde karıştırma hızının artmasıyla çinko iyonlarının giderim hızının arttığı, ancak çok yüksek karıştırma hızlarında organik çözücünün verici ve yakalayıcı fazlar içerisinde emülsiyon zerrecikleri şeklinde dağıldığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Atıksu arıtımı, bulk sıvı membran, çift yönlü taşınım, çinko giderimi, D2EHPA, karıştırma hızı.

## The Effect of Stirring Speed of Zinc Ions Transport Through Bulk Liquid Membrane Containing Di-2-ethylhexyl Phosphoric Acid (D2EHPA) in Kerosene

**ABSTRACT:** In this study, the effect of carrier and donor phase stirring speed on the coupled transport of zinc ions through bulk liquid membrane was investigated. As carrier, di-2-ethylhexyl phosphoric acid dissolved in kerosene was used. In experiments, the stirring speed of the donor phase was kept constant at 100 rpm while the stirring speed of the acceptor phase was changed to 100, 200, 300 and 450 rpm. The results obtained show that zinc ions in the donor phase decrease mono-exponentially with time, while in the acceptor phase it increases. It has been determined that the rate of removal of zinc ions increases with increasing stirring speed, but at very high stirring speeds, the organic solvent is dispersed as emulsion particles in the donor and acceptor phases.

**Keywords:** Bulk liquid membrane, coupled transport, D2EHPA, stirring speed, wastewater treatment, zinc removal.

<sup>1</sup> Züleyha BİNGÜL (0000-0003-2472-9077), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Züleyha BİNGÜL, zuleyha.bingul@igdir.edu.tr

## GİRİŞ

İnsan ihtiyaçlarını gidermek ve yaşam kalitesini artırmak için ortaya çıkan teknolojik ve endüstriyel gelişmişler ile birlikte çevre sorunları da artarak devam etmektedir. Endüstriyel tesisler ham madde olarak ağır metalleri yoğun bir şekilde kullanmakta ve üretim faaliyetleri esnasında oluşan atıklarıyla da bu metallerin doğal çevrimler dışında çevreye yayılmalarına sebep olmaktadır. Bu endüstriyel tesislerin yüksek kirlilik yüküne sahip atıksuları etkili bir arıtım yapılmadan göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edildiğinde, ekosistemde ağır metal kirliliğine neden olmakta ve suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik etki göstermektedirler. (Sağlam ve Cihangir, 1995; Mirea et al., 2016). Ağır metaller insan metabolizmasında alerjen olarak, kimyasal reaksiyonlara, fizyolojik ve taşınım sistemlerine, kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki ederler (Kartal ve ark., 2004). Ayrıca ağır metaller arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanmadığından suların kendi kendine temizlenmesinde ve arıtımda etken olan, özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb) için de çok küçük miktarlarda bile toksik etkiye neden olmaktadır (Sağlam ve Cihangir, 1995; Leon and Guzman, 2008). Atıksularında ağır metal içeren başlıca endüstriler maden işletmeleri, metal kaplama, fotoğrafçılık, elektrik-elektronik, matbaacılık, eczacılık, plastik, kozmetik, demir-çelik, otomotiv, boya, kimya, seramik, deri, cam ve tekstil endüstrisidir.

Çinko bu endüstriyel proseslerde en yaygın kullanılan ağır metallerden biridir. Yetişkin bir insan vücudu 2-3 gr çinko içerir. Çinko insan vücudunda fiziksel ve zihinsel gelişme, yaraların iyileşmesi ve solunum sisteminin çalışıp iş görebilmesi gibi birçok yaşamsal foksiyonda hücrelerin yapısal bütünlüğü için önemli rol oynar (Belgemen and Akar, 2004). Düşük konsantrasyonlarda bitkilerin gelişimi için de gereklidir. Ancak sulu çözeltilerde serbest çinko iyonlarının yüksek konsantrasyonu bitkilerde güçlü bir fitotoksitite etkiye sahiptir ve büyümeyi geciktirir. Çinko yüksek dozlarda insanlarda da anemi, ateş, titreme, mide bulantısı, kusma, böbrek yetmezliğine neden olmaktadır. 100-500 mg G<sup>-1</sup> olması durumunda ise kansorejen olarak etki göstermektedir (Abdelwahab et al., 2013; Maret and Sandstead, 2006, Gupta et al., 2005, Senthilkumar et al., 2006).

Atıksulardan ve kirlenmiş sulardan çinko giderimi ve geri kazanımı çevre ve insan sağlığı açısından çok önemlidir. Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından alıcı ortama deşarj edilen atıksuda çinko deşarj standartı 5 mg L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Türkiye’de su kirliliğinin önlenmesi amacıyla uygulanan yasal uygulamalardan biri olup, Yönetmelikte endüstriyel atıksu kaynaklarının üretim tiplerine göre alıcı ortama deşarjında çinko deşarj standartları verilmiştir. Endüstriyel tesisler atıksularını alıcı ortama deşarj etmeden önce uygun arıtım yöntemleri ile belirlenen deşarj standartlarına kadar arıttıktan sonra deşarj etmelidir. Atıksulardan çinko iyonlarının giderimi ve geri kazanımı için adsorpsiyon (Martins et al., 2004), biyosorpsiyon (Bingül et al., 2016), kimyasal çöktürme (Gonzalez-Munoz et al., 2006), iyon değişimi (Shek et al., 2009), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Vahidi et al., 2009), elektrokimyasal arıtım (Hunsom et al., 2005), ters osmoz (Bakalar et al., 2009) gibi birçok metod geliştirilmiştir.

Bu metodların yanı sıra, sıvı membranlarda sulu çözeltilerden çinkonun giderimi ve geri kazanımı için alternatif bir metod olarak uygulanmaktadır (Bingül, 2002; Oleinikova et al; 1999). Sıvı membran prosesi ekstraksiyon ve sıyırma fazlarının tek bir adımda gerçekleştiği sıvı-sıvı ekstraksiyonu prosesinin daha gelişmiş bir şeklidir. Sıvı membran prosesinin temeli iki sıvı fazın bu fazlara karışmayan üçüncü bir sıvı ile birbirinden ayrılması esasına dayanmaktadır. Bir fazdan diğer faza geçiş ara sıvı aracılığıyla olmaktadır. Bu geçişi bir sürücü kuvvet sağlamaktadır. Ayırma sıvı filmde çözünme ve difüzyon farkından ileri gelmektedir (Noble and Way, 1989). Sıvı membranlar yüksek seçicilik, kolay kullanım, düşük maliyet ve taşınım veriminden dolayı uranyum (Zahakifar et al., 2018), bakır (Leon et al., 2016), nitrat (İrdemez et al., 2006), nitrit (Demircioğlu et al., 2000), p-nitrofenol (Pourkhanali et al., 2018), bizmut (Yamini et al., 2002), nikel (Yulizar et al., 2000) gibi ağır metal ve organik madde içeren sulu çözeltilerin arıtımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Bulk sıvı membran, bir membran fazla temas eden verici ve sıyırıcı fazdan oluşan bir sıvı membran türüdür. Membran-ekstraksiyon ve membran-sıyırma ara yüzeylerinde karışmayan sulu ve organik tabakalar mevcuttur. Bu fazlarda taşınım konveksiyon ile

meydana gelir ve konsantrasyon gradyanı oluşmaz (Ata, 2000).

Bu çalışmada, bulk sıvı membran yoluyla çinko iyonlarının çift yönlü taşınımına taşıyıcı ve verici faz karıştırma hızlarının etkisi incelenmiştir. Taşıyıcı olarak kerozende çözülmüş di-2-etilhekzil fosforik asit kullanılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

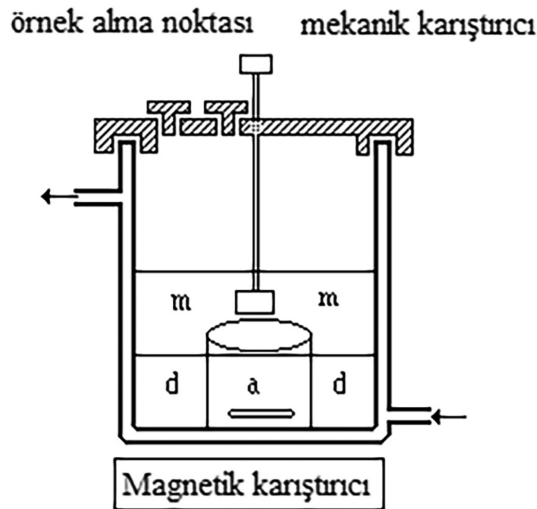
Sulu çözeltilerden çinko iyonlarının sıvı membran prosesiyle taşınımı üzerine karıştırma hızının

etkisini incelemek için denemelerde verici faz olarak  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 'dan hazırlanan  $5 \cdot 10^{-3}M$   $ZnSO_4$  çözeltisi kullanılmıştır. Yakalayıcı faz olarak 2 M  $H_2SO_4$  çözeltisi ve organik membran faz olarak kerozende çözülmüş di-2-etil-hekzil fosforik asit (D2EHPA) çözeltisi kullanılmıştır. D2EHPA'nın kimyasal formülü  $C_{16}H_{35}O_4P$ 'dür. Deneylerde kullanılan kimyasallar merk marka olup, D2EHPA %99, kerozen ve  $H_2SO_4$  %98 saflıktadır.

### Yöntem

### Deneysel Sistem

Denemeler Şekil 1'de gösterilen deney düzeneğinde yürütülmüştür.



Şekil 1. Sıvı membran ile taşınım denemelerinin yapıldığı deney düzeneği

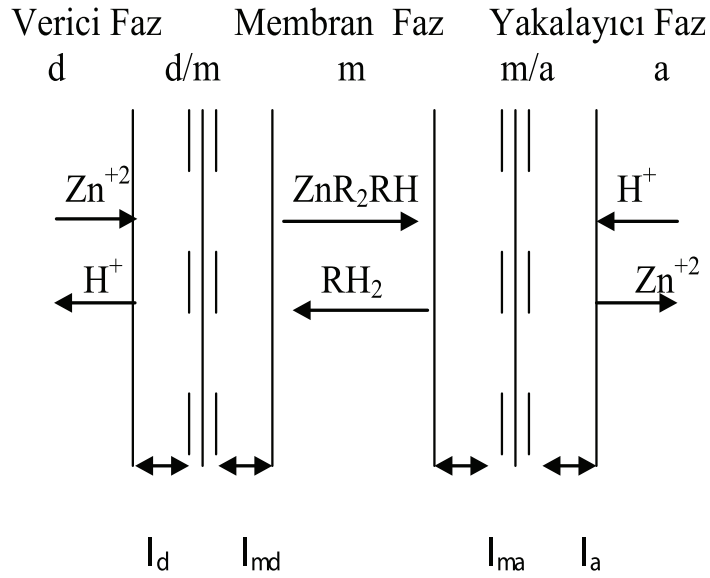
Reaktörde m, d ve a ile gösterilen üç faz bulunmaktadır. Bunlardan m membran fazı, d verici (döner) ve a yakalayıcı (akseptör) fazı ifade etmektedir. İç içe geçmiş iki silindirik reaktörden oluşan deney düzeneğinden, içteki reaktöre 50 mL yakalayıcı fazı oluşturan 2 M  $H_2SO_4$  çözeltisi konulmuştur. İçteki küçük reaktör ile dıştaki büyük reaktör arasındaki bölmeye ise 50 mL  $5 \cdot 10^{-3}M$   $ZnSO_4$  çözeltisi konulmuştur. Reaktörün üst kısmına ise 200 mL kerozende çözünenek hazırlanan  $1 \cdot 10^{-3}M$  di-2-etil-hekzil fosforik asit (D2EHPA) çözeltisi konulmuştur. Organik membran fazın yoğunluğu 1'den küçük olduğundan reaktörün en üst kısmında olup, verici ve yakalayıcı fazın her ikisi ile temas halindedir. Yakalayıcı faz magnetik karıştırıcı ile organik membran faz ise dijital hız göstergeli mekanik

karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Verici ve yakalayıcı fazların herbirinden deney başlangıcından itibaren 15 dakika aralıklarla numuneler alınmıştır. Numunelerdeki çinko miktarı kompleksometrik titrasyon yöntemiyle tayin edilmiştir. Analizlerde indikatör olarak müreksit, titrasyon çözeltisi olarak  $1 \cdot 10^{-3} M$  EDTA çözeltisi kullanılmıştır.

### Taşınım Kinetiği

Çalışmada, çinko iyonlarının sıvı membran sistemi ile çift yönlü taşınımında birinci dereceden birbirini takip eden tersinmez reaksiyonların oluştuğu gözönüne alınarak kinetik eşitlikler yazılmıştır. Sıvı membran ile çinko iyonlarının çift yönlü taşınımı şematik olarak Şekil 2'de verilmiştir.





Şekil 2. Sıvı membran sistemiyle çinko iyonlarının çift yönü taşınımı

Verici, membran ve yakalayıcı fazlardaki çinko derişimi sırasıyla  $C_d$ ,  $C_m$  ve  $C_a$  şeklinde, verici fazda

başlangıç anındaki çinko derişimi de  $C_{do}$  şeklinde gösterilmiştir.

$$d \xrightarrow{k_1} m \xrightarrow{k_2} a \quad (1)$$

$$R_d = \frac{C_d}{C_{do}} \quad R_m = \frac{C_m}{C_{do}} \quad R_a = \frac{C_a}{C_{do}} \quad (2)$$

$$R_d = \exp(-k_1 t) \quad (3)$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (4)$$

$$R_a = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \quad (5)$$

Bu eşitliklerden  $R_d$ 'nin  $t$ 'ye karşı tek üssel logaritmik bir şekilde azaldığı,  $R_m$  ve  $R_a$ 'nın ise  $t$  ile çift üssel olarak değişim gösterdiği görülmektedir. Geri dönüşsüzlük kinetiğinde  $R_d$  ve  $R_m$  değerlerinin

zamanla sıfır olması,  $R_a$  değerinin ise 1 ya da 1'e yaklaşması istenir.  $dR_d/dt=0$  olduğunda;  $R_m$ 'nin maksimum değeri  $R_m^{max}$  ile  $t^{max}$ 'ı vermektedir.

$$R_m^{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-k_2/(k_1-k_2)} \quad (6)$$

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (7)$$

### Deneyel Verilerin Numerik Analizi

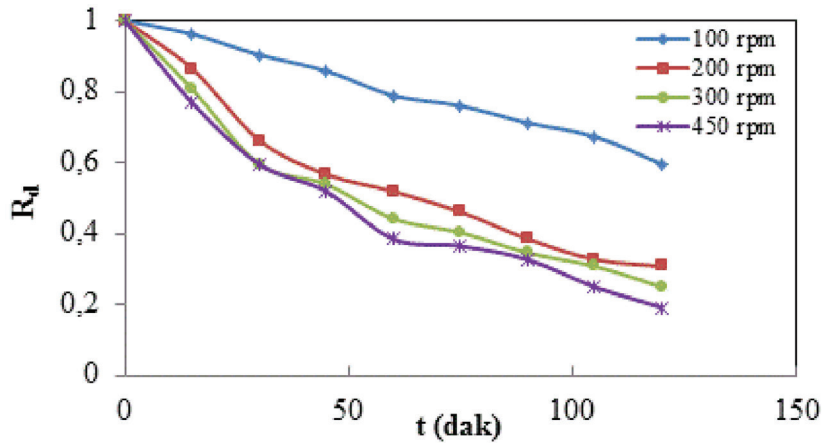
Deneyel çalışmalardan elde edilen verilerin analizinde BASIC dilinde yazılmış iterasyon programı kullanılmıştır.

Bilgisayar programı non-linear eğriye uyarlama, hesaplama yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Programda ilk önce verici faz, yani  $R_d$  değerleri ile zaman arasındaki ilişkiyi gösteren Eşitlik (3) itere edilerek membran giriş hız sabiti  $k_{1d}$  hesaplanmıştır.

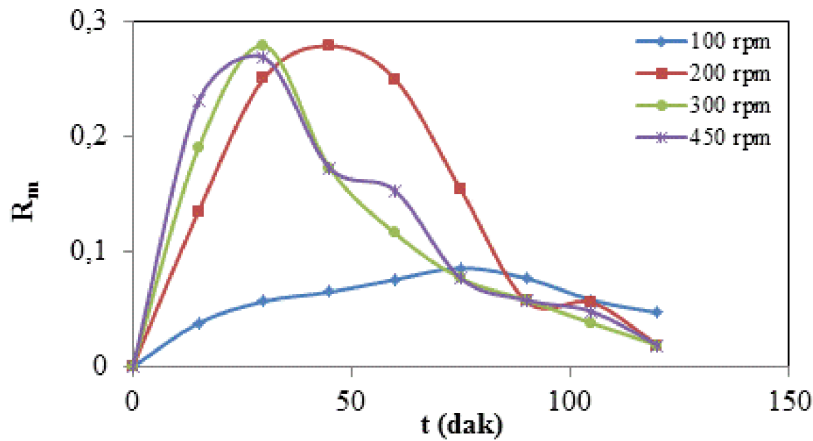
Daha sonra Eşitlik (4) ve (5) ile membran akış hız sabiti  $k_{1a}$  ve membran çıkış hız sabiti  $k_{1a}$  değerleri hesaplanmıştır.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

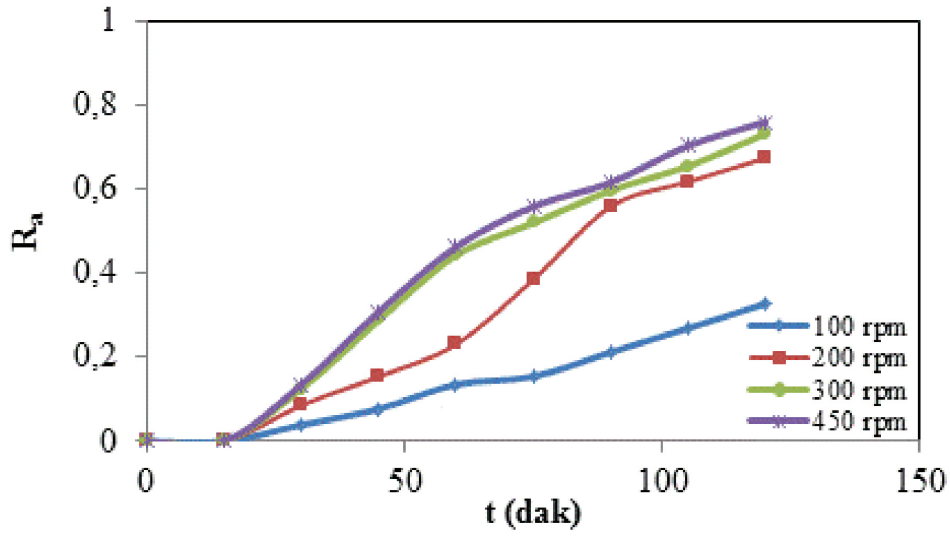
Sıvı membran prosesiyle çinko iyonlarının çift yönlü taşınımına karıştırma hızının etkisini incelemek için yakalayıcı faz karıştırma hızı 100, 200, 300 ve 450 rpm hızlarında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Denemelerde verici faz karıştırma hızı 100 rpm'de, sistemin sıcaklığı 298 °K'de ve verici fazın pH'sı 5.5'te sabit tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında verici ve yakalayıcı fazlardan numuneler alınmış ve mureksit indikatörü ilave edilerek renk turuncudan mor menekşeye dönüncüye kadar  $1.10^{-3}$  M EDTA ile titre edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2, 3 ve 4'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Farklı karıştırma hızlarında  $R_d$ 'nin zamana göre değişimi



Şekil 4. Farklı karıştırma hızlarında  $R_m$ 'nin zamana göre değişimi



Şekil 5. Farklı karıştırma hızlarında  $R_s$ 'nin zamana göre değişimi

Şekillerden de görüldüğü gibi karıştırma hızı 100 rpm'den 450 rpm'e arttığında çinko taşınım oranı artmıştır. 450 rpm'den daha yüksek karıştırma denemelerinde analiz yapılamamıştır. Bunun nedeni çift yönlü taşınım sistemlerinde ara yüzeylerin yüksek karıştırma hızlarında deformasyona uğrayarak bozunmasıdır.

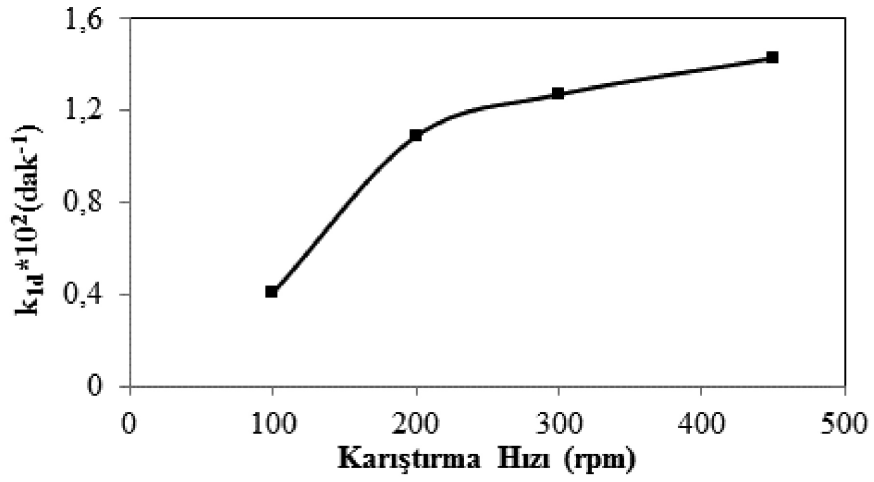
Yüksek karıştırma hızlarında yapılan denemelerde verici ve yakalayıcı fazlar birbirine karışmış ve taşıyıcı olan organik membran faz verici ve yakalayıcı fazlar

içerisinde emülsiyon zerrecikleri şeklinde dağılım göstermiştir. Yakalayıcı faz karıştırma hızı 300 rpm'den 450 rpm'e artırıldığında taşınım oranları hemen hemen aynı olduğundan optimum karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlenmiştir.

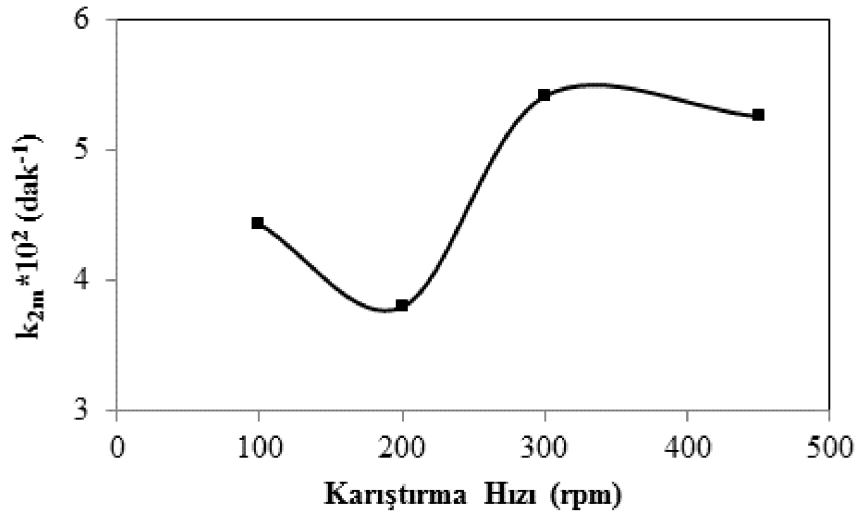
Farklı karıştırma hızlarında yapılan denemelerde elde edilen sonuçlardan hesaplanan kinetik sabitler Tablo 1'de verilmiştir. Kinetik sabitlerin karıştırma hızına göre değişimi de Şekil 6, 7 ve 8 de gösterilmiştir.

Tablo 1. Farklı karıştırma hızlarında kinetik parametreler

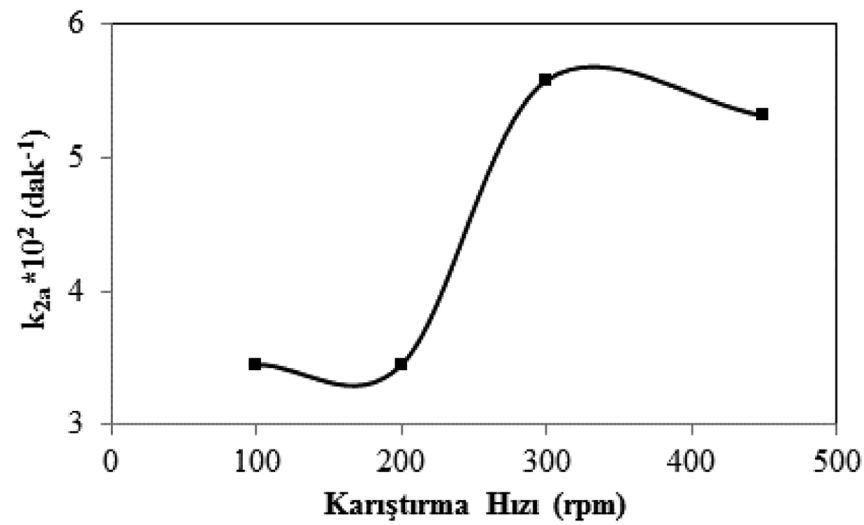
Karıştırma hızı (rpm)	$k_{1d} \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_{2m} \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_{2a} \cdot 10^2$ (dak <sup>-1</sup> )	$R_{m,max}$	$t_{max}$	$k_{1d} / k_{2m}$
100	0.4050	4.4300	3.4500	0.0719	59.44	0.0919
200	1.0876	3.7959	3.4500	0.1734	46.15	0.2865
300	1.2700	5.4100	5.5858	0.1505	35.01	0.2348
450	1.4282	5.2531	5.3151	0.1672	34.05	0.2719



Şekil 6. Farklı karıştırma hızlarında  $k_{1d}$ 'nin değişimi



Şekil 7. Farklı karıştırma hızlarında  $k_{2m}$ 'nin değişimi



Şekil 8. Farklı karıştırma hızlarında  $k_{2a}$ 'nin değişimi

Elde edilen kinetik sabitler ve çizilen grafikler sulu çözeltilerden çinko iyonlarının çift yönlü taşınımı üzerine karıştırma hızının etkili bir parametre olduğunu göstermektedir. Taşınım sitemlerinde hız sınırlayıcı aşama film tabakları içerisine çinko taşıyıcı komplekslerin difüzyonudur. Bu film tabakaların kalınlıkları da karıştırma hızı arttıkça azalmaktadır (Demircioğlu et al., 2000; Ma et al., 2001). Şekillerden de görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça çinko iyonlarının taşınım verimi artmaktadır.

## SONUÇ

Sulu çözeltilerden çinko iyonlarının çift yönlü taşınımı denemelerinde elde edilen sonuçlar karıştırma hızının taşınım üzerine etkili bir parametre olduğunu göstermektedir. Karıştırma hızı arttıkça çinko taşınım verimi artmış, 450 rpm'den yüksek karıştırma hızlarında verici ve yakalayıcı fazlar birbirine karışmış ve taşıyıcı olan organik membran faz, verici ve yakalayıcı fazlar içerisinde emülsiyon zerrecikleri şeklinde dağılım göstermiştir. Yakalayıcı faz karıştırma hızı 300 rpm'den 450 rpm'e artırıldığında taşınım oranları hemen hemen aynı olduğundan optimum karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abdelwahab O, Amin NK, El-Ashtouky E-SZ, 2013. Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin. *Chemical Engineering Research and Design*, 91:165-173.
- Asri FÖ, Sönmez S, 2006. Ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine etkileri. *Derim*, 23 (2) 36-45.
- Ata ON, 2000. Sfarletin HCl çözeltilerinde çözünmesinin optimizasyonu ve çinkonun destekli sıvı membran ile taşınım. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 35 s, Erzurum.
- Bakalar T, Bugel M, Gadosova L, 2009. Heavy metal removal using reverse osmosis. *Acta Montanistica Slovaca*, 14 (3): 250-253.
- Belgemen T, Akar N, 2004. Çinkonun yaşamsal fonksiyonları ve çinko metabolizması ile ilişkili genler. *Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası*, 57(3).
- Bingul Z, 2002. Çinko iyonlarının sıvı membran prosesiyle giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s, Erzurum.
- Bingul Z, Gurbuz H, Aslan A, Ercisli S, 2016. Biosorption of zinc (II) from aqueous solutions by non living lichen biomass *Xanthoria parietina (L.) Th. Fr.* *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.15, No. 12, 2733-2740.
- Demircioğlu N, Levent M, Kobya M, Topçu N, 2000. The effects of stirring speed on coupled transport of nitrite ions through liquid membranes. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 14 (4): 109-116.
- Gonzalez-Munoz MJ, Rodriguez MA, Luque S, Alvarez JR, 2006. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 200, (1-3): 742-744.
- Gupta VK, Al Khayat M, Minocha AK, Kumar P, 2005. Zinc(II) selective sensors based on dibenzo-24-crown-8 in PVC matrix. *Analytica Chimica Acta*, 532, 153-158.
- Hunsom M, Pruksathorn K, Damronglerd S, Vergnes H, Duverneuil P, Electrochemical treatment of heavy metals (Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) from industrial effluent and modeling of copper reduction. *Water Research*, 39 (4): 610-616.
- İrdemez Ş, Topçu N, Yıldız YŞ, Demircioğlu N, 2006. Effect of organic solvent type on the removal of nitrate ion using liquid membrane technique. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 21 (2): 175-181.
- Jamali M, Ghaderian SM, Karimi N, 2014. Effects of cadmium and zinc on growth and metal accumulation of *mathiola flavida* boiss. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13, 2937-2944. *Cryogenics and Isotopes Separation*, 19 (1) 45-54.
- Kartal G, Güven A, Kahvecioğlu Ö, Timur S, 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-II. *Metaller Dergisi*, 137, 46-51.
- Leon G, Guzman MA, 2008. Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study. *Desalination*, 223, 330-336.
- Leon L, Leon G, Senent J, Guzman MA, 2016. Kinetic study of copper(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by liquid membranes using coupled transport mechanisms. *Metal*, 6, 212.
- Ma M, He D, Wang Q, Xie Q, 2001. Kinetics of europium(III) transport through a liquid membrane containing HEH(EHP) in kerosene. *Talanta*, 55, 1109-1117.
- Maret W, Sandstead HH, 2006. Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 20, 3-18.
- Martins JE, Pordo R, Boaventura AR, 2004. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: Effect of temperature, pH and water hardness. *Water Research*, 38, (3): 693-699.
- Mirea CM, Diaconu I, Ruse E, Serban EA, Clej DD, Popa GA, Popa DF, Nechifor G, 2016. The removal of heavy metals using the bulk liquid membrane technique. *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 19 (1): 45-54.
- Noble RD, Way JD, 1989. Liquid membrane technology an overview. In *Liquid Membrane Technology and Applications*, ACS Syms No:347, Washington, DC.



- Oleinikova M, Gonzalez C, Valiente M, Munoz M, (1999). Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier. *Polyhedron*, 18: 3353-3359.
- Pourkhanali K, Saleh M, Khayati G, 2018. Performance evaluation of bulk liquid membrane technique on p-nitrophenol removal from aqueous solution. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 32 (1): 83-90.
- Sağlam N, Cihangir N, 1995. Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu çalışmaları. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11, 157-161.
- Shek TH, Ma A, Lee VKC, Gordon M, 2009. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 146 (1): 63-70.
- SKKY, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, T.C. Resmi Gazete, 25687, 31.12.2004.
- Senthilkumar R, Ramalingam S, Abhinaya RV, Dinesh KS, Vidhyadevi T, Sivanesan S, 2012. Adsorption equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design of zinc(II) ions onto cashew nut shell. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90, 973-982.
- Vahidi E, Raschi F, Moradkhani D, 2009. Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA. *Minerals Engineering*, 22, 204-206.
- Yamini Y, Chaloosi M, Ebrahimzadeh H, 2002. Highly selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301. *Separation and Purification Technology*, 28: 43-51.
- Yulizar Y, Ohashi A, Nagatani H, Watarai H, 2000. Kinetic study of Ni(II) and Zn(II) complexation. with a pyridylazo extractant by a centrifugal liquid membrane method. *Analytica Chimica Acta*, 419, 107-114.
- Zahakifar F, Charkhi A, Torab-Mostaedi M, Davarkhah R, 2018. Kinetic study of uranium transport via a bulk liquid membrane containing Alamine 336 as carrier. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, 316: 247-255.



## Real-Time Implementation of Sliding Mode Control Technique for Two-DOF Industrial Robotic Arm

Kağan Koray AYTEN<sup>1</sup>, Ahmet DUMLU<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** This study presents a real-time implementation of the angle trajectory tracking control for the two DOF industrial robotic manipulators. For real-time trajectory tracking control, the classical proportional–integral–derivative (PID) control and the nonlinear Sliding Mode Control techniques have been considered. The SMC technique takes into account the complete dynamic model of the two DOF robot to increase the trajectory tracking performance of the manipulator. The experimental results demonstrate that the nonlinear SMC method has improved the trajectory tracking performance compared with the PID method.

**Keywords:** PID control, robot control, sliding mode control, trajectory control.

## İki Serbestlik Derecesine Sahip Endüstriyel Bir Robotun Kayan Kipli Kontrol Yöntemi ile Kontrolünün Gerçek Zamanlı Uygulaması

**ÖZET:** Bu çalışmada, iki serbestlik derecesine sahip bir endüstriyel robot kolunun analizi, tasarımı ve gerçek zamanlı açısal yörünge takip kontrolü gerçekleştirilmiştir. Sistemin tanımlanan yörüngeyi en iyi doğrulukta takip edebilmesi için klasik oransal-integral-türev denetleyicisi (PID) ile doğrusal olmayan Kayan Kipli Kontrol (SMC) yöntemlerinden yararlanılmıştır. Doğrusal olmayan Kayan Kipli Kontrol tekniği, robotun tam dinamik modelini göz önüne aldığından dolayı, manipülâtörün yörünge izleme performansını arttırabilmektedir. Önerilen sistem için iki farklı kontrol yöntemi gerçek zamanlı olarak uygulanmıştır. Yapılan gerçek zamanlı yörünge izleme performans deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, Kayan Kipli Kontrol yönteminin sistemdeki belirsizliklere ve bozucu etkilere karşı gürbüz bir kontrol yöntemi olmasından dolayı bu kontrol tekniğinin klasik bir PID denetleyicisine göre, robotik manipülâtörün yörünge izleme performansını arttırdığı kanıtlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kayan kipli kontrol, PID kontrol, robot kontrol, yörünge kontrol.

<sup>1</sup> Kağan Koray AYTEN (0000-0002-8933-612X), Ahmet DUMLU (0000-0002-2181-5386), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Kağan Koray AYTEN, kagan.koray@erzurum.edu.tr

## INTRODUCTION

The purpose of robotic manipulators used in today's modern industrial world is to improve the quality of products, to improve industrial productivity, correctness, speed and flexibility. Although the requirements of industrial applications are complex and difficult, robotic manipulators are increasingly being used more and more dangerous, tedious or repetitive industrial processes, where people do not want to work. More efficient and quality manufacturing is an important issue of the industry, and this demand has led to the development of more skilled and modern robotic manipulators. These skilled systems are usually autonomous and required initial actions, such as calibration, trajectory planning in order to fulfil their assigned tasks. For this reason, it is a very important step to accurately and precisely control the manipulator in the working environment in order to be able to fulfil the assigned tasks successfully. The main areas of research in the field of robotics manipulators can be summarized as robotic manipulator design, trajectory planning, trajectory optimization, and robot manipulator control. Among these scientific research areas, the control of robotic manipulators has a crucial place to follow a precise and reliable trajectory between the initial and final position of the robot (Dasgupta et al., 2009). Accurate trajectory control is a vital issue for the efficient operation of a given robotic application. For this reason, a large number of control methods have been applied in the literature for various types of robotic systems, such as, H infinity control (Makarov et al., 2016), neural network control (Li et al., 2017; Zhang et al., 2018), adaptive fuzzy control (Li et al., 2013; Chu et al., 2014) and fractional order control (Monje et al., 2007; Efe et al., 2008; Nikdel et al., 2016). Among the above mentioned control techniques, the sliding mode controller is an effective and robust control technique and is a variable structure for the unknown dynamics of unknown loads and nonlinear systems in the system. In many nonlinear systems, a sliding-mode control technique is used to improve system performance and system stability against external disturbances.

In addition, this method is also used to simplify the design, increase the trajectory tracking accuracy and reduce model complexity (Utkin, 1977; Edwards and Spurgeon, 1998). The sliding modal control technique provides a systematic approach that improves system capability to eliminate the problem of stability preservation. In addition, it improves the system's performance for modelling instabilities (Slotine and Li, 1991). Therefore, due to the characteristics of the sliding mode controller, many researchers have used this control method to overcome the control problem in their systems (Capisani and Ferrara, 2012; Baek et al., 2016; Zhang, 2017; Lee et al., 2017; Van et al., 2017).

According to the abovementioned, SMC control method was applied to improve the trajectory tracking performance of an industrial robotic manipulator. To demonstrate the effectiveness of the SMC technique, the given trajectory was also operated by a PID controller. Angular position and error values are given experimentally in order to compare the performance of two controllers. However, during the implementation of the PID controller, the unmodelled dynamics of the robot are taken into account. However, In the SMC method, the full dynamic model of the robot is taken into account. The most important feature of SMC is that it adjusts itself according to the uncertainties in the system. As a result of this study, it has been shown that SMC technique is a robust control method against unknown uncertainty and un-modelled dynamics.

## SYSTEM DESCRIPTION

This section focuses on the mathematical analysis of an industrial robot with two degrees of freedom, and the implementation of a sliding-mode control method for precise position control of the robot.

### Mathematical analysis of robot with two degrees of freedom

Figure 1 shows a schematic representation of a planar robot arm with two degrees of freedom.

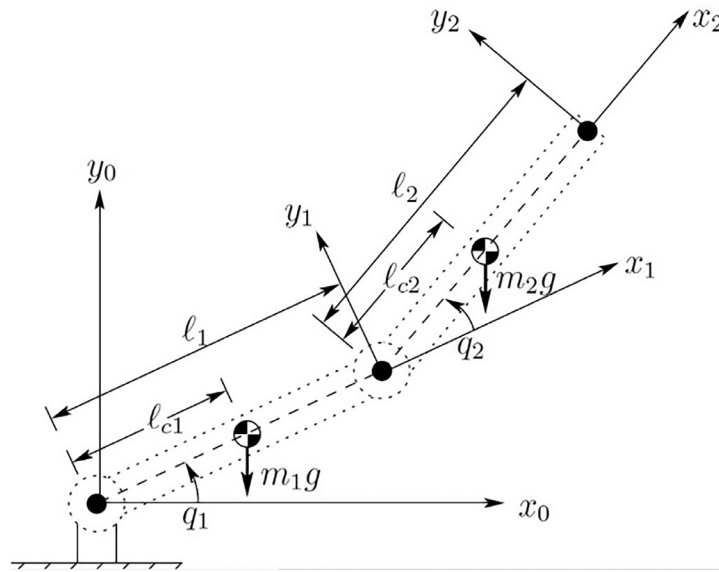


Figure 1. Schematic presentation of two-DOF robot

The parameters related to the robot are given in Table 1.

Table 1. 2-DOF robot specification

$x_0, y_0$	Fixed Cartesian coordinate system
$x_1, y_1$	First-link moving coordinate system
$x_2, y_2$	Second-link moving coordinate system
$q_1, q_2$	Joint angles of the robot
$m_1, m_2$	Mass of robotic arms (2.45 kg, 6.55 kg)
$I_1, I_2$	Inertia of Robotic arms (0.024, 0.0365)
$l_1, l_2$	Length of link 1 and 2 (0.21m, 0.32m)
$l_{c1}, l_{c2}$	The length of mass centres of the links (0.105m, 0.19m)
$g$	Gravitational acceleration (9.81 kg/m <sup>2</sup> )

The forward kinematic equations of this robot arm can be calculated by Equations 1 and 2 as follows;

$$p_x = l_1 \cos(q_1) + l_2 \cos(q_1 + q_2) \tag{1}$$

$$p_y = l_1 \sin(q_1) + l_2 \sin(q_1 + q_2) \tag{2}$$



Equation 4 demonstrates the inverse kinematic equations as follows:

$$q_2 = \tan^{-1}\left(\frac{\pm\sqrt{1-D^2}}{D}\right) \quad (3)$$

$$q_1 = \tan^{-1}\left(\frac{p_y}{p_x}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{l_2 \sin(\theta_2)}{l_1 + l_2 \cos(\theta_2)}\right) \quad (4)$$

where  $D = \frac{p_x^2 + p_y^2 - l_1^2 - l_2^2}{2l_1 l_2}$ . Equation of motion of the robot is given in Equation 5 as follows;

$$\tau = M(q)\ddot{q} + N(q, \dot{q}) + \tau_d \quad (5)$$

In this equation,  $\tau_d$  is the disturbance effects such as friction,  $q$  is the position of the joints of the robot joint, and finally  $\tau$  is the motor output torque.  $M(q)$  is a mass matrix and is given by Equation 6 as follows;

$$\begin{bmatrix} m_1 l_{c1}^2 + m_2 (l_1^2 + l_{c2}^2 + 2l_1 l_{c2} \cos q_2) + I_1 + I_2 & m_2 (l_{c2}^2 + l_1 l_{c2} \cos q_2) + I_2 \\ m_2 (l_{c2}^2 + l_1 l_{c2} \cos q_2) + I_2 & m_2 l_{c2}^2 + I_2 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$N(q, \dot{q}) = \begin{bmatrix} -m_2 l_1 l_{c2} \sin q_2 \dot{q}_2 & -m_2 l_1 l_{c2} \sin q_2 \dot{q}_2 + -m_2 l_1 l_{c2} \sin q_2 \dot{q}_1 \\ m_2 l_1 l_{c2} \sin q_2 \dot{q}_1 & 0 \end{bmatrix} +$$

$$\begin{bmatrix} (m_1 l_{c1} + m_2 l_1) g \cos q_1 + m_2 l_{c2} g \cos(q_1 + q_2) \\ m_2 l_{c2} g \cos(q_1 + q_2) \end{bmatrix} \quad (7)$$

In Equation 7,  $N(q, \dot{q})$  shows the centrifugal and coriolis terms.

### Sliding mode control technique

In order to use the equation of motion expressed by Eq. (5) in the sliding mode control, it is necessary to leave the  $q$  output variables in the equation alone. For this, if both sides of Eq. (5) are multiplied by  $M(q)^{-1}$ ,  $\ddot{q}$  is expressed as in Eq. (8).

$$\ddot{q} = f(q, \dot{q}, t) + g(q, t)u(t) + \xi(t, u(t)) \quad (8)$$

where  $f(q, \dot{q}, t) = -M(q)^{-1}N(q, \dot{q})$ ,  $g(q, t) = M(q)^{-1}$ ,  $u(t) = \tau$  and  $\xi(t, u(t))$  defines the limited

uncertainty of the system. The sliding mode control method is a variable structure control and it has a robust structure against the uncertainties in the system and disturbance effects. The control signal used in the sliding mode control method consists of two components. The first component is the

$$\mathbf{s} = \lambda \mathbf{e} + \dot{\mathbf{e}} \quad (9)$$

where,  $\lambda$  is a positive constant matrix,  $\mathbf{e}$  is a tracking error matrix and it can be given as  $\mathbf{e} = [\mathbf{q}_d - \mathbf{q}]$ .

$$\dot{\mathbf{s}} = \lambda \dot{\mathbf{e}} + \ddot{\mathbf{e}} \quad (10)$$

This can be further written as,

$$\dot{\mathbf{s}} = \lambda \dot{\mathbf{e}} + (\ddot{\mathbf{q}}_d - \ddot{\mathbf{q}}) \quad (11)$$

Substituting  $\ddot{\mathbf{q}}$  from Equation (8) into Equation (11) yields;

$$\dot{\mathbf{s}} = \lambda \dot{\mathbf{e}} + \ddot{\mathbf{q}}_d - \mathbf{f}(\mathbf{q}) - \mathbf{g}(\mathbf{q})\mathbf{u} \quad (12)$$

It is well known that, in the second order sliding surface condition, if,  $\mathbf{s}(\mathbf{t})$  and  $\dot{\mathbf{s}}(\mathbf{t})$  equal to null then the tracking error  $\mathbf{e}$  reaches to zero. Hence, the reaching

$$\mathbf{u}_{eq} = \frac{-\mathbf{f}(\mathbf{q})}{\mathbf{g}(\mathbf{q})} + \frac{\lambda \dot{\mathbf{e}}}{\mathbf{g}(\mathbf{q})} + \frac{\ddot{\mathbf{q}}_d}{\mathbf{g}(\mathbf{q})} \quad (13)$$

However, it is not possible to control the system using only the reaching phase control law. As previously mentioned, the effect of constrained but unknown uncertainties during the operation of the system may

$$\mathbf{u}_{sc} = \mathbf{k}_x \mathbf{s} \mathbf{gn}(\mathbf{s}) \quad (14)$$

where,  $\mathbf{k}_x$  is the switching gain matrix and  $\mathbf{sgn}(\mathbf{s})$  can be expressed given as below.

equivalent control component that is used to at least reduce the error values. The second component is a switched control component that can make the system susceptible to disruptive effects resulting from unknown uncertainties. In this proposed method, a sliding surface  $\mathbf{s}(\mathbf{t})$  is selected as follows;

Differentiating Equation (9) with respect to time, the following equation is obtained

phase control law  $\mathbf{u}_{eq}$  can be obtained by using the  $\dot{\mathbf{s}}(\mathbf{t}) = \mathbf{0}$  as follows;

be serious. Therefore, by adding the switching control law,  $\mathbf{u}_{sc}$ , to the Equation (14), it can be ensured that the system is more robust against the external or system uncertainties during the motion.

$$\text{sgn}(s) = \begin{cases} 1 \rightarrow s > 0 \\ 0 \rightarrow s = 0 \\ -1 \rightarrow s < 0 \end{cases} \quad (15)$$

Thus, the total feedback SMC control law ( $\mathbf{u}$ ) for the system is written as follows;

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_{eq} + \mathbf{u}_{sc} = \frac{-f(\mathbf{q})}{g(\mathbf{q})} + \frac{\lambda \dot{\mathbf{e}}}{g(\mathbf{q})} + \frac{\ddot{\mathbf{q}}_d}{g(\mathbf{q})} + \mathbf{k}_x \text{sgn}(s) \quad (16)$$

Practically, the control law given in Eq. (16) can result in oscillations due to the high-frequency switching and this oscillation is called chattering effect. To overcome the control-chattering during the

implementation, the  $\text{sgn}$  (high-frequency switching function), can be approximated to the  $\text{sat}$  function, which is called the smooth limited function. The SMC implementation block diagram is shown in Figure 2.

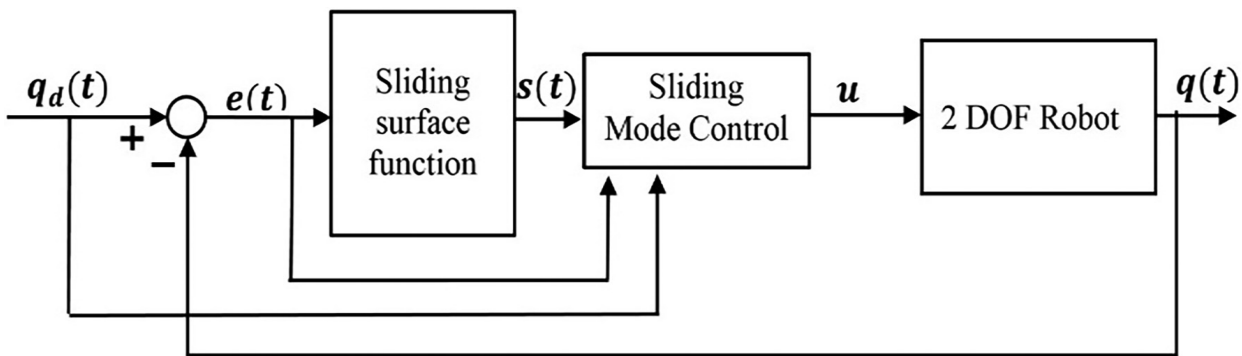


Figure 2. The block diagram of SMC

## EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS

The proposed sliding mode control method has been experimentally performed on a Denso VP-6242G industrial robot manipulator, as shown in Fig. 3. The Denso VP-6242G robot consists of six rotary joints driven by six servo motors. The sampling frequency of the system is given as 1KHz. In this study, to show the applicability of the sliding-mode control method to a robotic system with two proposed degrees of freedom, the second and third joints of the robot are considered while the other joints are locked,

as shown in Fig. 3. In order to prove the proposed control method can perform well, the third degrees of polynomial trajectories have been defined in this work. For the experimental application, the initial joints positions are starting from  $-45^\circ$  and  $-45^\circ$  for  $q_1$  and  $q_2$ , respectively. The manipulator task consists of moving the joints from an initial point ( $q_1=-45^\circ$  and  $q_2=-45^\circ$ ) to final point ( $q_1=0^\circ$  and  $q_2=45^\circ$ ). For the first 4 seconds, the joints angles,  $q_1$  and  $q_2$ , have to move to  $45^\circ$  and  $0^\circ$ , respectively and last 4 seconds, the angles of  $q_1$  and  $q_2$  have to move to  $0^\circ$  and  $45^\circ$ . The initial and final velocities and accelerations are zero for all joints.

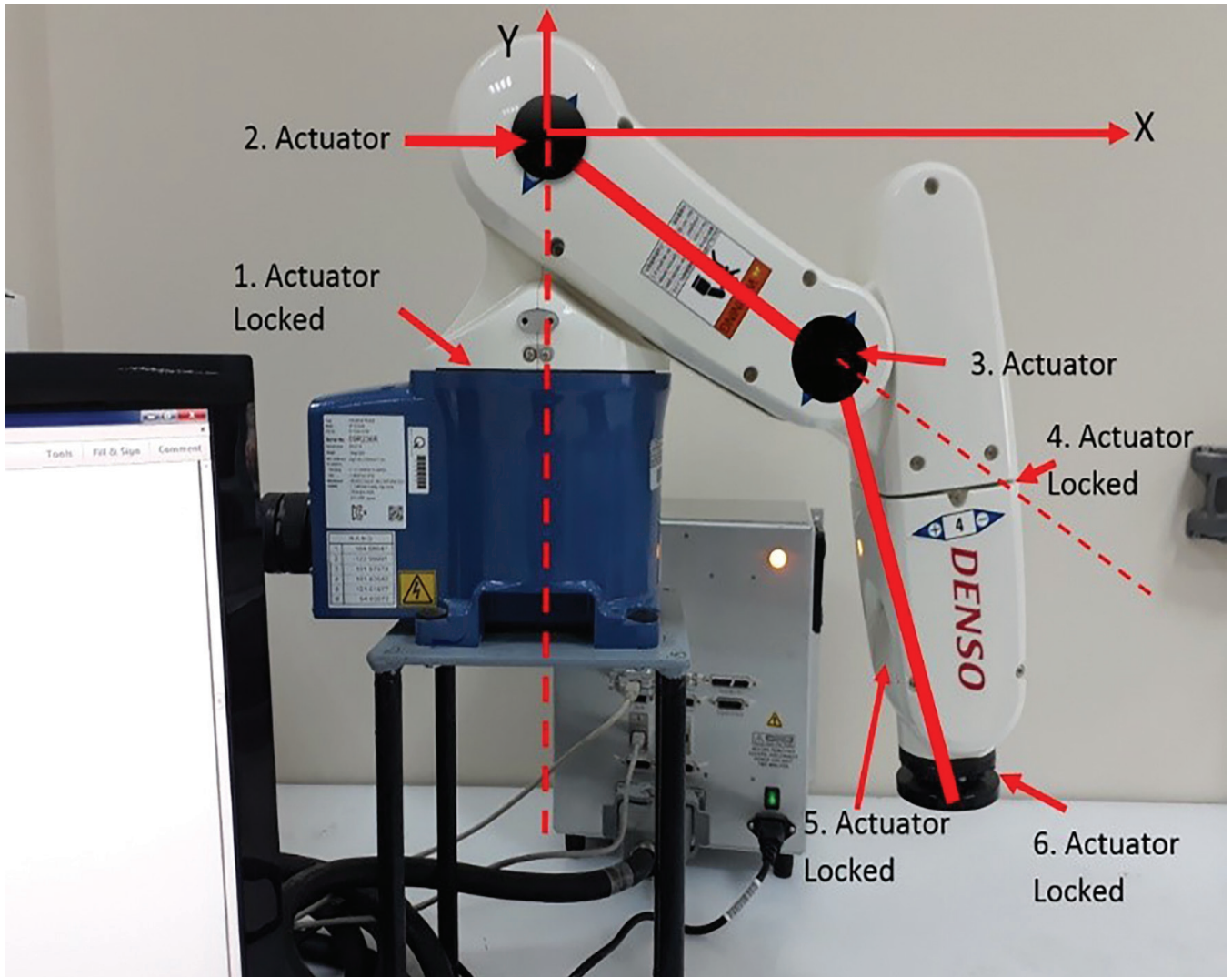


Figure 3. Experimental platform

In order to demonstrate the effectiveness of the proposed method, the comparison has been made between PID and Sliding mode control techniques. As it can be seen from Figure 4, the proposed SMC technique follows the reference trajectory more accurately than the PID control technique. According to the trajectory tracking response for both controllers in Figure 4 and 5, PID controller causes overshoot values at the beginning of the motion for joint 1 ( $q_1$ )

and joint 2 ( $q_2$ ). However, as can be seen from Figures 4 and 5, overshoot values are eliminated completely for the proposed SMC controller case due to the SMC technique is a robust and an efficient control technique for un-modelled dynamics and un-known loads of the robotic system. Also, both transient and steady-state error values are reduced by using the proposed SMC controller as shown in Figures 6 and 7.

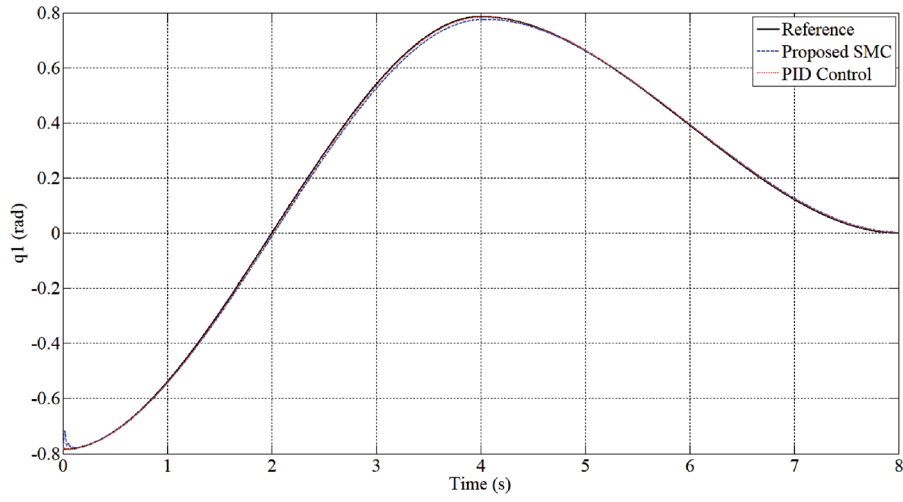


Figure 4. Trajectory tracking for joint 1 ( $q_1$ )

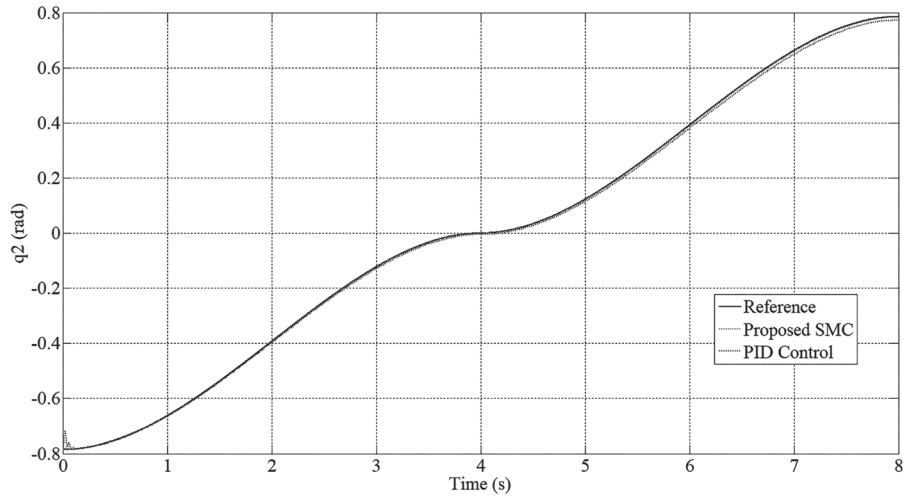


Figure 5. Trajectory tracking for joint 2 ( $q_2$ )

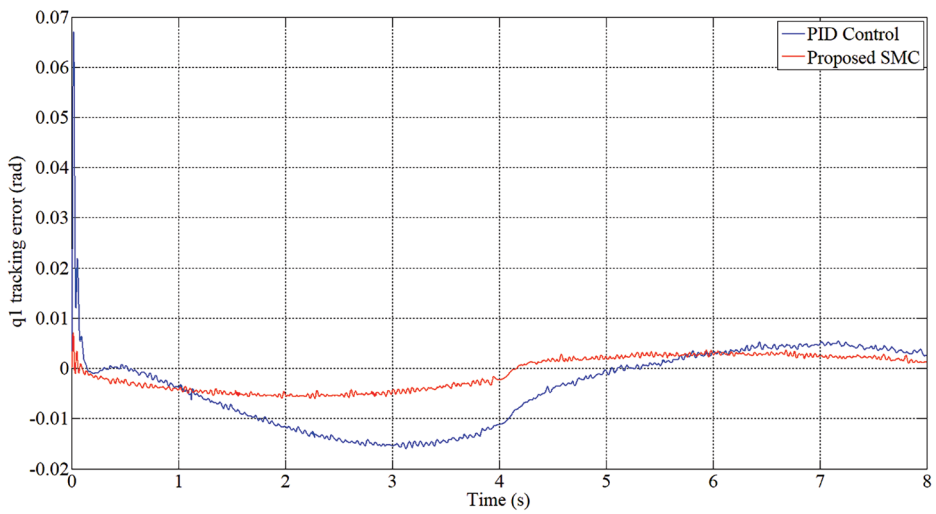


Figure 6. Tracking error for joint 1 ( $q_1$ )



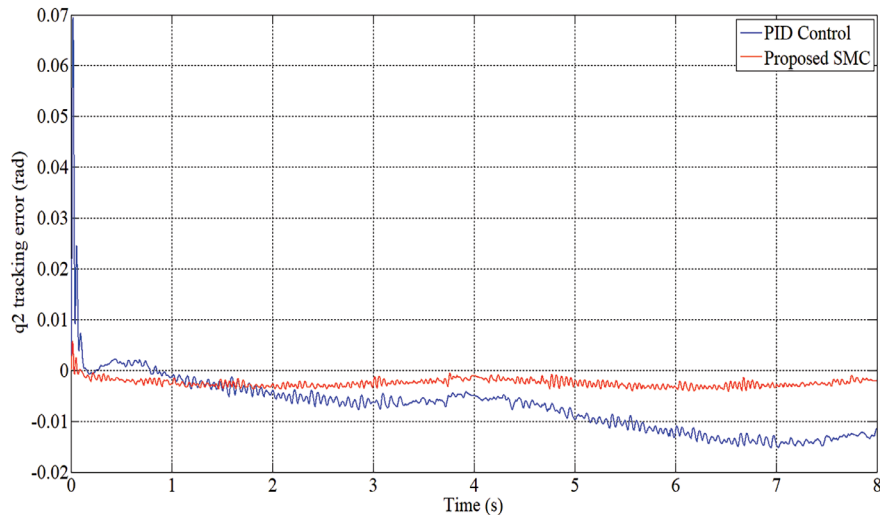


Figure 7. Tracking error for joint 2 ( $q_2$ )

## CONCLUSION

In this study, 6 DOF was transformed into an industrial robot 2 DOF robot manipulator. First, mathematical modelling of two DOF robotic systems was performed. Two different control techniques such as PID and SMC were used for experimental study. System dynamics are not taken into consideration in PID

method. In the SMC method, the full dynamic model of the system is considered. In the experimental study, the performances of the controllers were compared for the given trajectory. According to the results, SMC method was found to be a powerful control against uncertainty and un-modelled dynamics in the system.

## REFERENCES

- Baek J, Jin M. and Han S, 2016. A new adaptive sliding-mode control scheme for application to robot manipulators, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 63(6) 3628-3637.
- Capisani L. M. and Ferrara A, 2012. Trajectory planning and second-order sliding mode motion/interaction control for robot manipulators in unknown environments, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 59(8) 3189-3198.
- Chu Z, Cui J. and Sun F, 2014. Fuzzy adaptive disturbance-observer-based robust tracking control of electrically driven free-floating space manipulator. *IEEE Systems Journal*, 8(2): 343-352.
- Dasgupta B, Gupta A. and Singla E, 2009. A variational approach to path planning for hyper-redundant manipulators. *Robotics and Autonomous Systems*, 57(2): 194–201.
- Edwards A, Spurgeon S, 1998. *Sliding Mode Control: Theory and Applications*. Taylor and Francis, London.
- Efe M. Ö, 2008. Fractional fuzzy adaptive sliding-mode control of a 2-dof direct-drive robot arm. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part B (Cybernetics)*, 38(6): 1561-1570.
- Lee J, Chang P. H. and Jin M, 2017, Adaptive integral sliding mode control with time-delay estimation for robot manipulators, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 64(8) 6796-6804.
- Li S, Zhang Y. and Jin L, 2017. Kinematic control of redundant manipulators using neural networks. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, 28(10): 2243-2254.
- Li Z, Yang C. and Tang Y, 2013. Decentralised adaptive fuzzy control of coordinated multiple mobile manipulators interacting with non-rigid environments. *IET Control Theory & Applications*, 7(3): 397-410.
- Makarov M, Grossard M, Rodríguez-Ayerbe P. and Dumur D, 2016. Modeling and preview  $h_\infty$  control design for motion control of elastic-joint robots with uncertainties. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 63(10): 6429-6438.
- Monje C. A, Ramos F, Feliu V. and Vinagre B. M, 2007. Tip position control of a lightweight flexible manipulator using a fractional order controller. *IET Control Theory & Applications*, 1(5): 1451-1460.
- Nikdel N, Badamchizadeh M, Azimirad V. and Nazari M. A, 2016. Fractional-order adaptive backstepping control of robotic manipulators in the presence of model uncertainties and external disturbances. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 63(10): 6249-6256.
- Slotine J.J.E, Li W, 1991. *Applied Nonlinear Control*. Prentice-Hall, New Jersey.
- Utkin V, 1977. Variable structure systems with sliding modes. *IEEE Trans. Autom. Control* 22(2): 212–222.
- Van M, Ge S. S and Ren H, 2017, Finite time fault tolerant control for robot manipulators using time delay estimation and continuous nonsingular fast terminal sliding mode control, *IEEE Transactions on Cybernetics*, 47(7) 1681-1693.
- Zhang Y, Chen S, Li S. and Zhang Z, 2018. Adaptive projection neural network for kinematic control of redundant manipulators with unknown physical parameters. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 65(6): 4909-4920.
- Zhang F, 2017. High-speed nonsingular terminal switched sliding mode control of robot manipulators. *IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica*, 4(4): 775-781.



## X Band Radar Sistemleri için Mikroşerit Yürüyen Dalga Anten Tasarımı

Mehmet Ali BELEN<sup>1</sup>, Peyman MAHOUTI<sup>2</sup>

**ÖZET:** Günümüzde, telekomünikasyon ve askeri uygulamalarda ayarlanabilir anten dizilerinin kullanımı gittikçe artmaktadır. Askeri sistemlerinde, ayarlanabilir antenler değişen sistem ihtiyaçlarına ve çevre koşullarına yüksek uyumlulukları nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu antenler uygulama gereksinimlerine göre çalışma frekanslarını, analob yönlendiriciliklerini, huzmelerini, polarizasyonlarını değiştirme özelliğine sahiptirler. Hem insan izleme hem de görüntüleme uygulamalarında, radar sistemi dar bir huzmeye sahip olmalı ve huzme hızla farklı yönleri tarayabilmelidir. Bu nedenle huzme kontrolü, takip, tespit, arama gibi temel radar işlevleri kritik öneme sahiptir. Huzme kontrollü sistemler, karmaşık ve yüksek maliyete yol açan kontrol edilebilir elemanlara sahip büyük anten dizilerinin kullanılmasını gerektirirler. Bu çalışmada karmaşıklığın ve maliyetin giderilmesi için yürüyen dalga anten modeli incelenmiştir. Yürüyen dalga anten modeli standart mikroşerit dizi modeline dayanmaktadır. Yürüyen dalga modeli radar yapılarında, dizi elemanlarına uygulanan frekans artımının kontrolü ile huzme hareketi; aç, menzil ve zaman eksenlerinde kontrol edilebilir ve bu sayede arama, tespit ve takip gibi temel radar fonksiyonları yerine getirilebilir. Yine aynı şekilde frekans artımının kontrolü ile huzme genişliği ve menzil çözünürlüğü gibi radar performans parametreleri optimize edilebilir. Bu çalışma kapsamında 9.4GHz ile 10.8GHz frekansları arasında çalışan frekans değişimine bağlı olarak ana huzme yönlendiriciliğine sahip yürüyen dalga anten modeli tasarımı yapılmıştır. Tasarlanan antenin kazancı 8dB ile 13dB arasında değişmektedir. Anahuzme açısı 0° ile 27° arasında yönlendirilebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** X band, dizi anten, mikroşerit anten, yürüyen dalga anten, huzme yönlendirme.

## Microstrip Travelling Wave Antenna Design for X Band Applications

**ABSTRACT:** Reconfigurable antennas have an increasing demand in communication systems due to their compatibility with variable system demands, environment conditions. With respect to their application need due to their ability of changing their, propagation pattern, frequency and polarization characteristics reconfigurable antenna arrays have a high interest in military applications. In human detection and scanning applications, the RADAR system requires a narrow beam pattern with fast steering ability. Thus, basic radar functions such as pattern control, scanning, targeting has a critical importance. Pattern controllable systems commonly requires complex elements with high cost and large array antenna structures. Herein, in order to reduce the complexity and cost Traveling wave antenna designs are studied. Traveling wave antenna design is based on the traditional microstrip array antennas. By using Traveling wave antenna model in RADAR arrays, a small increase in frequency band can be provided by which an effective continues scanning can be achieved. By increasing the frequency of the array element, it is possible to steer the pattern of array for providing a scanning in time, range and direction axis. Similarly, by changing the frequency values it is possible to optimize the range and propagation pattern of the array. Herein, design of a frequency depended pattern steering Traveling wave antenna in operation band of 9.4-10.8 GHz had been presented. The gain of the proposed antenna is around 8-13 dB and the main beam direction is steerable with the range of 0° - 27°.

**Keywords:** X band, array antenna, microstrip antenna, travelling wave antenna, beam steering.

<sup>1</sup> Mehmet Ali BELEN (0000-0001-5588-9407), Artvin Çoruh Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Artvin, Türkiye

<sup>2</sup> Peyman MAHOUTI (0000-0002-3351-4433), Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet Ali BELEN, mehmetalibelen@artvin.edu.tr

## GİRİŞ

Son yıllarda gerek askeri gerekse ticari uygulamalarda boyutları küçültülmüş ancak aynı zamanda huzme taramasına sahip antenlere olan ihtiyaç artmaktadır. Bu nedenle, kompakt, hafif, düşük profil, düşük maliyet ve geniş bant genişliği gibi kavramlar kablosuz iletişim sistemleri tasarımcıları tarafından gerçekleştirilmesi gereken önemli zorlukların başında gelmektedir. Bu bağlamda mikroşerit antenler, basit yapıları, küçük boyutları, düzgün ve eğimli yüzeylere uygulanabilmeleri ve sert yüzeylere uygulandığında dayanıklı olmaları gibi birçok dikkat çekici özelliği ile öne çıkmaktadır. Ancak, en önemli dezavantajı dar bant genişliğine sahip olmalarıdır.

Yürüyen dalga antenin çalışma prensibi yıllardır bilinmektedir (Collins ve Zucker, 1969; Oliner ve Johnson, 1993). İki çeşit yürüyen dalga anteni mevcuttur. Birinci tip değişmeyen kılavuzlanmış dalga yapılarıyla ilgiliyken (Goldstone ve Oliner, 1953; Oliner, 1987), ikincisi bir dizi periyodik kılavuzlanmış dalga yapılarından oluşur (Guglielmi ve Boccalone, 1991; Gomez ve ark., 2005). Birinci tip yürüyen dalga antenler forward quadrantta yayılım sağlar ve  $0^{\circ}$ - $180^{\circ}$ lik aralığı tarar. Baskın modda eski tip hızlı dalgayı temsil ederken, son tip yavaş dalga yapısını temsil eder. Sonuç olarak, periyodik yürüyen dalga antenler radyasyon yaymaz ve radyasyon oyukların harmoniklerinden biri kullanılarak elde edilir. Yürüyen dalga antenlerin analizi ve tasarımı genel olarak iki parametreye bağlı olarak çıkarılır, bunlar faz sabiti ( $\beta$ ) ve yürüyen sabitidir ( $\alpha$ ). Kompleks propagasyon sabitini çıkarmak için kullanılan bazı sayısal yöntemler vardır, örneğin transverse rezonans metodu ve spectral domen metodu kompleks propagasyon sabitini çıkarmak için kullanılırlar. Bu çalışmada, yüzey entegre dalga kılavuzlu anten karakteristiği analizindeki çok yönlülüğünden ötürü sonlu fark frekans domeni (FDFD) yöntemi seçilmiştir (Xu ve ark., 2003; Xu ve ark., 2008). Son yıllarda, bu metod çeşitli tiplerdeki yüzey entegre dalga yapılarının propagasyon karakteristiklerinin çıkarılmasında başarıyla kullanılmıştır. Bu yüzden yüzey entegre dalga yürüyen dalga antenlerin analizinde de direk olarak uygulanabilir.

Anten dizileri, radar ve kablosuz haberleşme sistemlerinde yoğun olarak kullanılmakta olup; demet tarama, demet şekillendirme, yüksek yönlendiricilik ve kazanç gerektiren uygulamalarda

başarı sağlamaktadırlar. Anten dizileri, genellikle özdeş olan belirli sayıda anten elemanının bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Anten dizileri doğrusal, düzlemsel ve hacimsel dizilime göre çeşitlendirilirler. Anten elemanlarının ışınma örüntüsünden farklı olarak anten dizilerinin ışınma örüntüleri, dizi faktörü olarak adlandırılan fonksiyon vasıtasıyla elde edilir. Anten dizisinin parametrelerinin değişimi dizi faktörünü etkiler, bu sayede ışınma örüntüsü şekillendirilir. Genel anten incelemelerinde, seçilen antenin ışınma örüntüsü, empedansı, ana hüzme genişliği ve bant genişliği gibi temel parametreleri literatürde varolan yöntemlerle hesaplanır. Ancak anten dizisi incelemelerinde, istenen ışınma örüntüsünü en iyi yaklaşıklıkla verecek akım genliği, faz uyarımı veya elemanları arasındaki uzaklıkları parametreleri belirlenmeye çalışılır.

Bu çalışmada X bant radar sistemlerinin karmaşıklığının ve maliyetin giderilmesi için yürüyen dalga anten modeli önerilmiştir. Yürüyen dalga antenli radarlarda, ardışık dizi elemanları ile antenin yürüyen modları ile huzme taraması yapılmaktadır. Bu sayede tarama alanının sürekli taranması sağlanmaktadır. Bu çalışma kapsamında 9.4GHz ile 10.8GHz frekansları arasında çalışan frekans değişimine bağlı olarak ana huzme yönlendiriciliğine sahip dalga yürüyen anten modeli tasarımı yapılmıştır. Yapılan benzetimler sonucunda 9.4GHz ile 10.8 GHz arasında -6dB bant genişliğine sahiptir. Ayrıca 9.4GHz de anahuzme  $0^{\circ}$  iken 10.8GHz de anahuzme  $27^{\circ}$  ye yönlendirilmiştir. Anten kazancı 3dB ile 13dB arasında elde edilmiştir. Anten tasarımı ve spesifikasyonları CST-MWS yazılımında yapılan benzetimler ile elde edilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

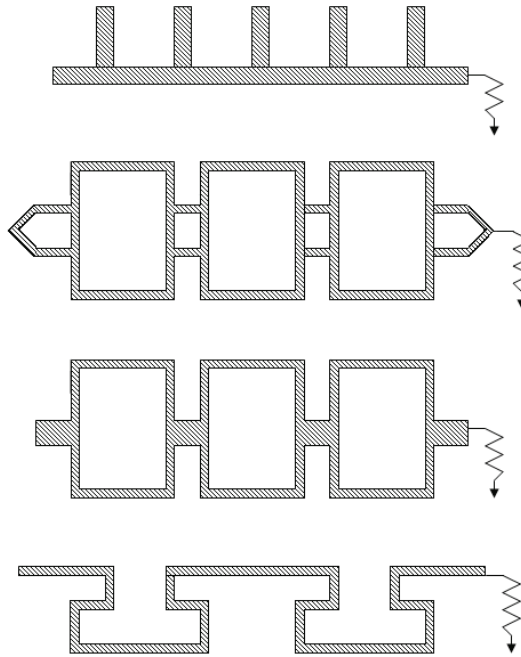
Hızla gelişen teknoloji ile kablosuz haberleşme cihazlarının boyutları küçülmektedir. Bu gelişmeyle birlikte bu cihazlara adapte olacak anten tasarımları konusu önemli bir hale gelmiştir. Üçgen, daire ve dikdörtgen şekilli mikroşerit yama antenler yaygın olarak kullanılmaktadır. Antendeki yama boyutu yarım dalga boyu kadardır. Mikroşerit halka biçimli yama kullanılarak, yama boyutları çeyrek dalga boylarına kadar düşürülebilmektedir (Garg ve Reddy, 1947). Ayrıca halka yapılı yama kullanımı ile elde edilen esnek yapı sayesinde cihazlara entegrasyonu kolaylaşmaktadır. Bun nedenle mikroşerit halka antenler minyatür anten

çalışmalarında avantajlıdır (Chen ve ark., 2005; Kohno ve Yazdanboost, 2005).

Antenlerin birçok türü mevcuttur. Her anten türünün kendine has özellikleri olmasına karşın, bazı durumlarda tek başına bir anten istenilen gereksinimleri karşılayamamaktadır. Tek bir anten genelde düşük kazanç sağlar ve huzme genişliği tek bir yöne doğru yoğunlaşır. Bazı uygulamalarda, kazancın artırılması ve huzme genişliğinin istenilen yöne doğru yoğunlaştırılması istenir. Bu durumda birden fazla antenin geometrik olarak yerleştirilmesiyle oluşturulan anten dizileri kullanılır. Anten dizileri herhangi bir anten türü seçilerek oluşturulabilir. Anten dizisindeki her bir eleman farklı yapıda seçilebilir, ancak dizinin toplam alanını ve örüntüsünü hesap etmek için özdeş elemanlar tercih edilir. Birden fazla antenin geometrik

olarak üretimini ve tasarımını kolaylaştırması nedeniyle mikroşerit antenler, en çok kullanılan anten türlerinden biridir (Pozar ve Schaubert, 1995).

Mikroşerit yürüyen dalga antenler genel olarak periyodik yapıdadırlar. İki grupta incelenirler; yürüyen dalga anten ve duran dalga anten olarak. Yürüyen dalga antenler rezistif bir yükü sonlandırılırlar. Işıma yönü istenilen şekilde ayarlanabilir. Duran dalga antenlerde ise sonlandırma açık devre veya kısa devre olarak yapılır. Anten ışınması geniş kısım tarafından yaparlar. Antenin ana huzmesi yatay ya da düşey olarak anten geometrisine bağlı olarak yönlendirilebilirler. Mikroşerit parça dizi anten en yaygın kullanılan mikroşerit yürüyen dalga anten türleri ; zincir-hatlı, trapezoidal-hatlı, tarak-hatlı, rampa-hatlıdır. Yürüyen dalga mikroşerit anten tipleri şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Mikroşerit yürüyen dalga anten modelleri (Garg ve Bhartia, 2001)

Yürüyen dalga antenler baskı devre kart teknolojisi, düşük maliyet ve üretiminin kolaylığı dolayısıyla ayrıca diğer yüzeysel bileşenlerle uyumlu çalışması sayesinde günümüzde oldukça ilgi görmektedir. Yürüyen dalga antenler hareketli dalga antenler sınıfına aittir. Hareketli dalgalarsa temel olarak bir

veya daha fazla modda kılavuzlanmış dalgalardır. Kılavuzlanan dalganın moduna göre, dalganın hızının serbest uzaydaki hızına göre bu dalgalar “hızlı” ya da “yavaş” olarak nitelendirilir. Yüzey dalgaları yavaş dalgalara örnekken, yürüyen dalgalarsa hızlı dalgalara örnektirler. Genellikle yürüyen dalga antenler;

$$k_t = \beta t + j\alpha t \text{ ve } |\beta t| < k_0 - k_0 \quad (1)$$



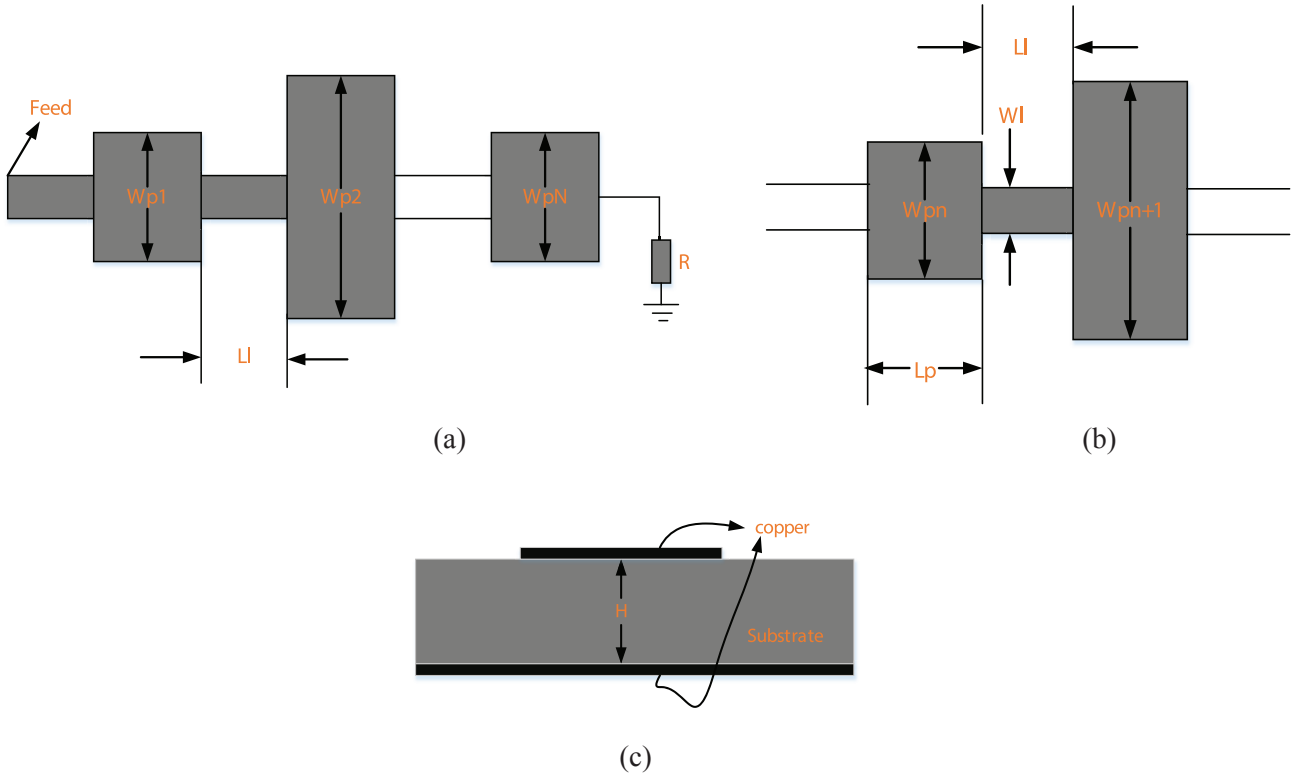
Eşitlik 1'deki serbest uzaydaki propagasyon sabiti biçimindeki kompleks propagasyon sabitleriyle karakterize edilir. Yürüyen dalga modunda kılavuzlanan yapı ışık hızından daha hızlı hareket eder ve aynı zamanda  $\alpha t$  küçülme sabiti kadar enerji kaybeder. Kayıpsız durumdaysa enerji tamamiyle serbest uzaya yayılır. Diğer yandan, yüzey dalgaları anteni gibi yüzey dalgalarını destekleyen yürüyen dalga antenleri güç akısını, anten yüzeyindeki bağlı dalgayı engelleyen yapısal süreksizlikler aracılığıyla sağlar. Farklı radyasyon mekanizmaları iki yapının hatalı eşleşmesine sebep olabilir. Hatalı uyumlama sorunları normalde ya girişten ya da çıkıştan kaynaklıdır. Yürüyen dalga antenlerde, yürüyen modu besleme modundaki beslemeden gelen küçük bir hata kaynaklıdır ve bu noktadan sonra herhangi bir hatalı eşleşme problemi olmamaktadır. Sonuç olarak yürüyen dalga antenler yeterli miktarda beslendiğinde

yüzey dalga antenlere göre –hem besleme hem de yapı sonunda- tasarımında herhangi bir uyumsuzluk probleminde yol açmaz.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2'de tasarlanan anten geometrisi verilmiştir. Dalga yürüyen anten tasarımında;

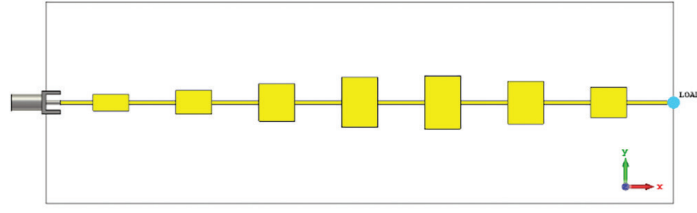
- Kazancı artırmak / azaltmak için elemanların sayısı artırılmalı / azaltılmalıdır.
- Eleman sayısı arttıkça anten empedansı azalır.
- Bant genişliğini arttırmak için alt tabaka yüksekliğini artırılabilir, yama genişliklerini artırılabilir veya alttaş malzemenin permitivitesi azaltılabilir.
- Hüzme tarama açısını arttırmak/azaltmak için mikroşerit hat uzunluğu artırılır/azaltılır.



Şekil 2. (a)Tasarlanan anten geometrisi, (b) yamalar arası genişlik ve uzunluk (c) dielektrik özellikleri.

Şekil 3'de CST-MWS benzetimleri yapılan dalga yürüyen anten modeli verilmiştir. Anten

tasarımı 171mmx78mm yer kaplamaktadır.



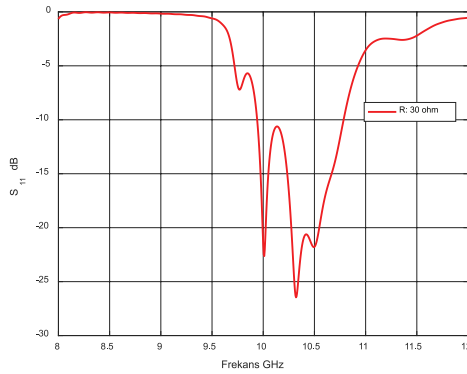
Şekil 3. Yürüyen dalga anten modeli

Çizelge 1. Anten parametreleri

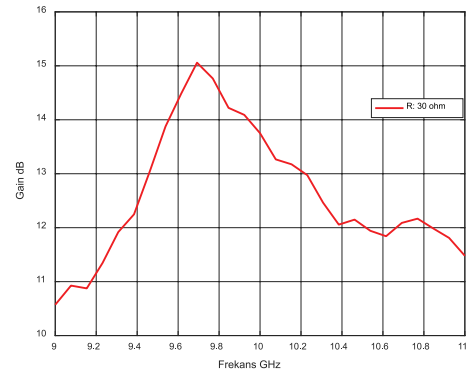
Yük Direnci	30 ohm	WP1	4.4mm
Eleman Sayısı	7	WP2	6.45mm
Hat Uzunluğu LI	12.85mm	WP3	10.1mm
Hat Genişliği WI	0.94mm	WP4	13.6mm
Dielektrik sabiti	3.66	WP5	14.37mm
H	0.76mm	WP6	11.5mm
LP	9.75mm	WP7	8.25mm

Çizelge 1’de anten parametreleri verilmiştir. Tasarımda yük direnci olarak 30 ohmluk sonlandırma kullanılmıştır. Yapılan benzetimlerde yük direncinin 30 ohm ile 90 ohm arasında değiştirilerek anten

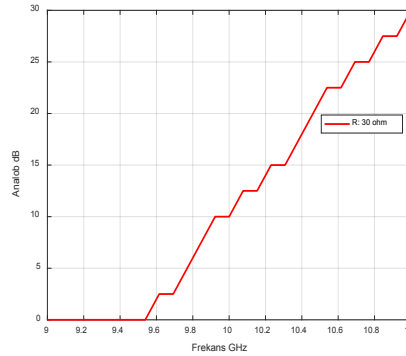
performansına etkisi incelenmiştir. Anten tasarımında yüksekliği 0.76mm ve dielektrik sabiti 3.66 olan RT5880 alttaş malzemesi kullanılmıştır.



(a)



(b)

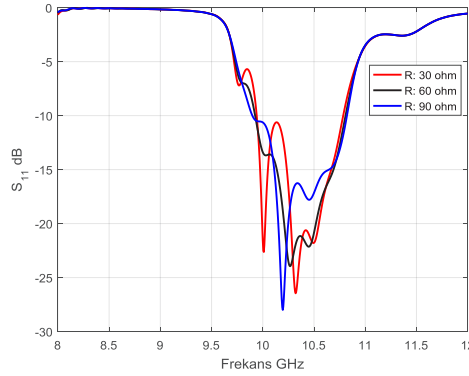


(c)

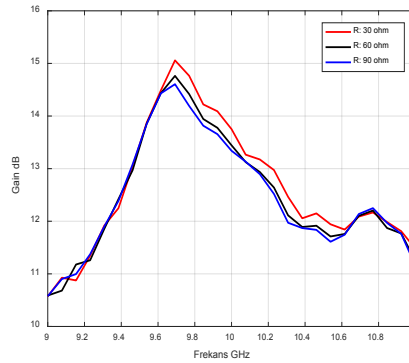
Şekil 4. (a) Geri dönüş kaybı (b) Anten kazancı (c) Analob yönlendiriciliği

Anten geri dönüş kaybı, kazancı ve analob yönlendiriciliği şekil 4’te incelenmiştir. Antenin -6dB bantgenişliği 1GHz e yakındır. Anten kazancı 9.6GHz de 14.7dB elde edilmiştir. Analob yönlendiriciliği incelendiğinde 9GHz ile 9.4GHz arasında  $0^\circ$  yönünde analob elde edilmiştir. 10GHz de analob  $11^\circ$ ’ye geçmiştir.

Frekans arttıkça antenin analobu yönlendirilmiştir. Anten tasarımında yük direnci 30 ohm ile 90 ohm arasında değiştirildiğinde Şekil 5’te görüldüğü üzere bant genişliğinin değişmediği ancak  $S_{11}$  değerinin değiştiği gözlenmektedir. Empedans değeri 60 ohmluk sonlandırmada  $S_{11}$  en iyi değere ulaşmaktadır.



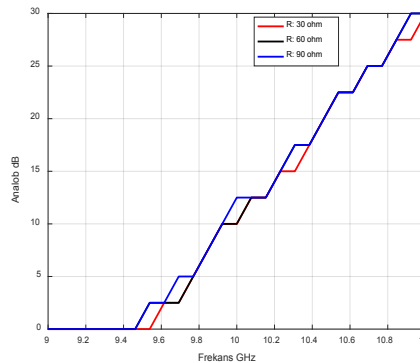
Şekil 5. Geri dönüş kaybı farklı sonlandırma değerlerinde (30 ohm, 60 ohm, 90 ohm)



Şekil 6. Anten Kazancı farklı sonlandırma değerlerinde (30 ohm, 60 ohm, 90 ohm)

Şekil 6’da yük direncinin değişimi ile anten kazancı değişimi incelenmiştir. Yük direnci azaldıkça

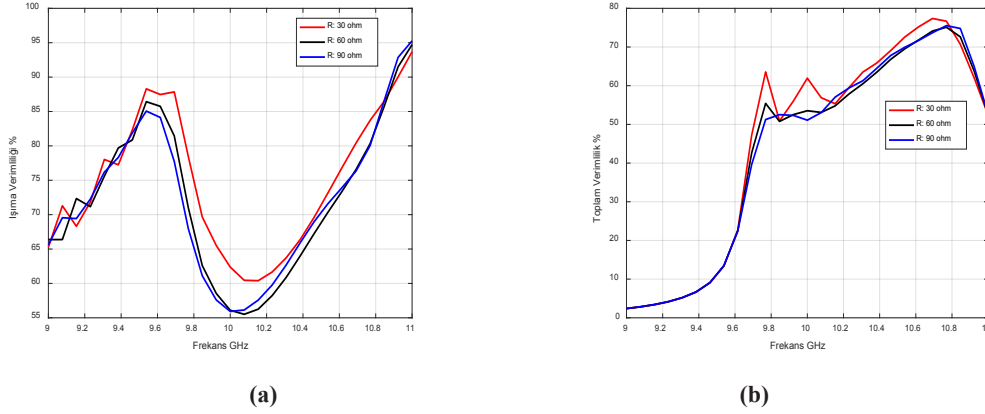
anten kazancında 0.5dB’lik bir artış gözlenmiştir.



Şekil 7. Analob açısı farklı sonlandırma değerlerinde (30 ohm, 60 ohm, 90 ohm)

Şekil 7’de yük direncinin değişimi ile antenin analob yönünün değişimi incelenmiştir. Yük direnci arttıkça analob yönü başlangıç frekanslarına doğru

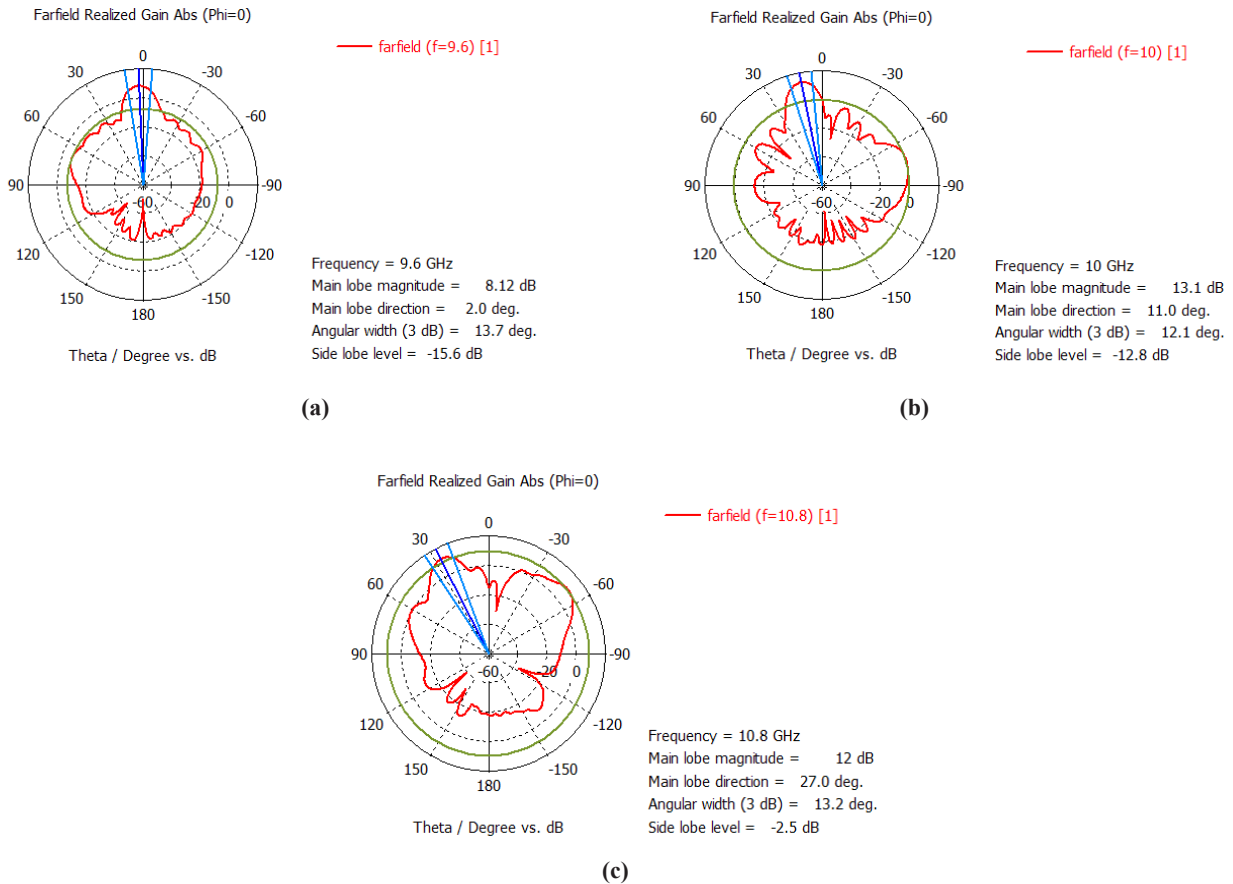
gitmektedir. 30 ohmda ana lob 9.5GHz de iken 90 ohmda 9.45 GHz’de dir.



Şekil 8. (a) Işıma verimliliği (b) Toplam verimlilik

Şekil 8’de antenin, ışma ve toplam verimliliği verilmiştir. Yük direnci değişiminin verimliliğe etkisi gözlenmiştir. 30ohmluk yük direnci ile antenin daha

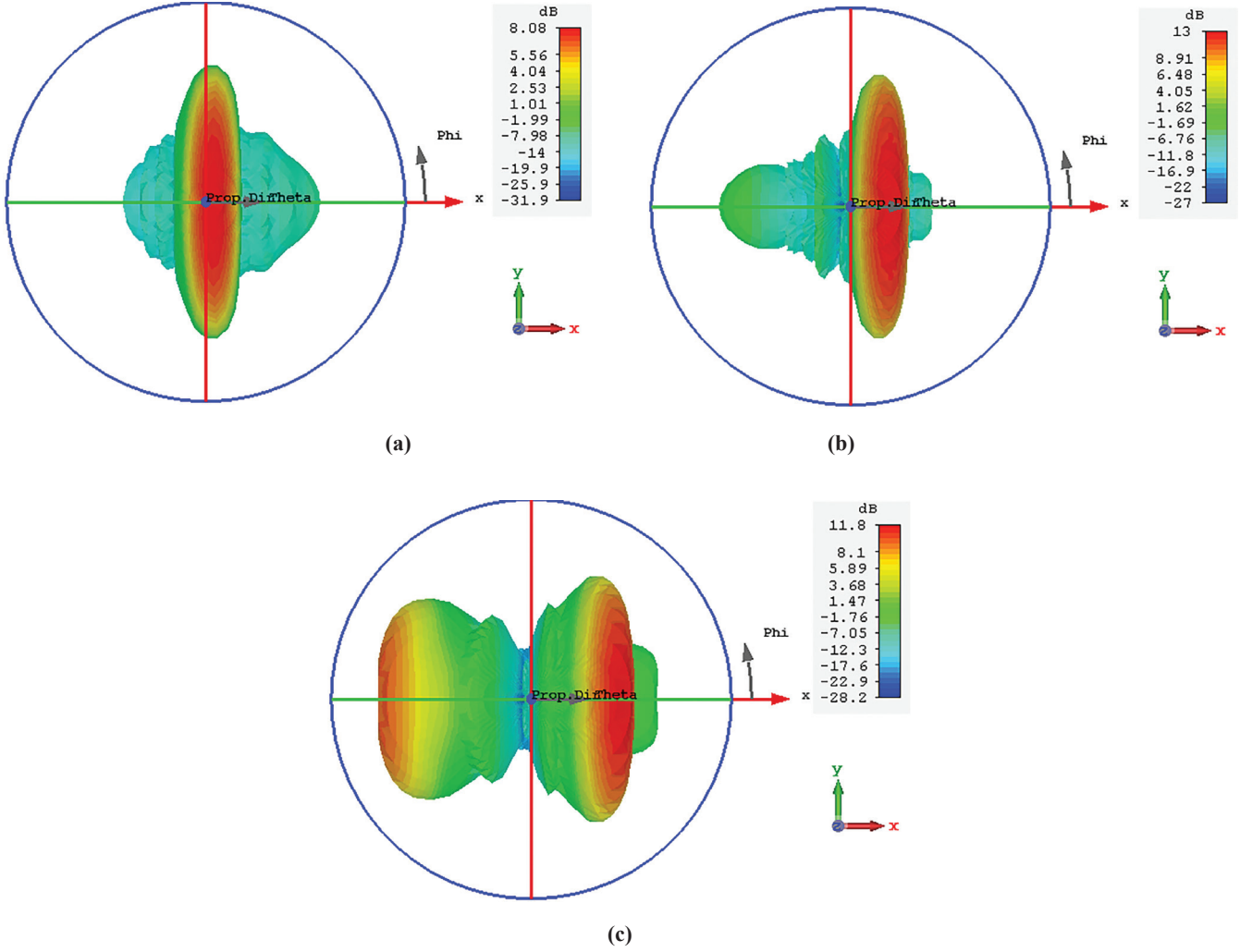
verimli olduğu gözlenmiştir. Antenin toplam verimliliği 9.6 GHz’de %30 iken 10.8 GHz’de %78dir.



Şekil 9. Işıma Paterni (a) 9.6 GHz (b) 10 GHz (c) 10.8 GHz.

Şekil 9'da tasarlanan antenin ışınma paterni verilmiştir. 9.6 GHz'de anahız açısı  $2^\circ$  ve kazancı 8.12dB iken 10.8 GHz'de anahızme yönü  $27^\circ$  ve

kazancı 12dB elde edilmiştir. Görüldüğü üzere frekans değişimi ile antenin analobu  $25^\circ$  kaydırılmıştır.



Şekil 10. Işınma Paterni (a) 9.6 GHz (b) 10 GHz (c) 10.8 GHz.

Şekil 10'da ışınma paterni 3 boyutlu olarak incelenmiştir. Frekans arttıkça antenin analob huzmesi yönlendirilmiştir.

Çizelge 2'de anten performans analizi özetlenmiştir. 9.6 GHz ile 10.8 GHz arasında anahızmesi  $0^\circ$  ile  $27^\circ$  arasında yönlendirilmiştir. Anten kazancı 8dB ile 13dB

arasında değişmiştir. 3dB açısal bant genişliğinin ise  $12^\circ$  ile  $14^\circ$  arasında değiştiği gözlenmiştir. Tasarlanan anten modeli ile huzme kontrolü kritik öneme sahip radar sistemlerinin karmaşıklığı ve maliyeti azaltılacaktır. Ayrıca dar huzmeli ve farklı yönleri frekans bazlı tarayabilecektir. Bu sayede tarama alanı sürekli taranacaktır.



Çizelge 2. Performans analizi( $\phi=0$ )

$F$ (GHz)	Anahüzme (Derece)	Kazanç (dB)	3dB Açısal Genişlik (Derece)	Yan Lob Seviyesi (dB)
9.6	2	8.12	13.7	-15.6
9.7	4	11.9	12.9	-19.4
9.8	7	13.2	12.6	-20.2
9.9	9	13.2	12.3	-16.9
10	11	13.1	12.1	-12.8
10.1	13	13	12.2	-9.2
10.2	15	12.7	12.9	-6.2
10.3	17	12.1	13.8	-4
10.4	19	11.9	14	-2.8
10.5	21	11.7	14	-2.1
10.6	23	11.8	13.5	-2
10.7	25	12	12.9	-2.3
10.8	27	12	13.2	-2.5

## SONUÇ

Bu çalışma kapsamında 9.4 GHz ile 10.8 GHz frekansları arasında çalışan frekans değişimine bağlı olarak ana hüzme yönlendiriciliğine sahip dalga yürüyen anten modeli tasarımı yapılmıştır. Tasarlanan antenin kazancı 3dB ile 13dB arasında değişmektedir. Anahüzme açısı  $0^{\circ}$  ile  $27^{\circ}$  arasında tarama gerçekleştirilmektedir. Yürüyen dalga antenler, düşük maliyet ve üretiminin kolaylığı dolayısıyla ayrıca diğer yüzeysel bileşenlerle uyumlu çalışması sayesinde günümüzde oldukça ilgi görmektedirler.

Yapılan simülasyonlarda anten sonlandırmasında yer alan direnç değerinin değişimi ile geridönüş kaybı, kazanç ve ana hüzme açısına etkisi incelenmiştir. Yapılan incelemelerde; anten kazancını arttırmak için mikroşerit eleman sayısı artırılmalıdır ancak eleman sayısı arttıkça empedans azalmaktadır, bu nedenle sonlandırma direncinin seçiminin önem arz ettiği görülmüştür. Anten bant genişliğini arttırmak için dielektrik malzeme yüksekliği artırılmalı ya da malzeme permitivitesi azaltılmalıdır.

Önerilen yapı ile radar sisteminin boyutu ve maliyeti düşürülebilecektir. Yürüyen dalga antenli radarlar ile ardışık dizi anten elemanları, merkez frekansa nazaran daha küçük bir frekans artımı eklenmiş sinyallerle sürülürler ve bu sayede uzayın; menzilin, zamanın ve açının bir fonksiyonu olarak sürekli taranması sağlanmaktadır.

Dizi elemanlarına uygulanan frekans artımının kontrolü ile hüzme hareketi; açı, menzil ve zaman eksenlerinde kontrol edilebilir ve bu sayede temel radar fonksiyonları yerine getirilebilir. Yine aynı şekilde frekans artımının kontrolü ile hüzme genişliği ve menzil çözünürlüğü gibi radar performans parametreleri optimize edilebilir. Ayrıca kolay imalatı ve yüksek performansı ile X bant radar sistemlerinde kullanılabilir.

## TEŞEKKÜR

“2017.F14.02.01” no’ lu proje Artvin Çoruh Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında desteklenmektedir.

## KAYNAKLAR

- Chen AC, Lu ZH, Tang CL, 2005. A Loop Antenna for WLAN Application. IEEE Asia-Pacific Conf. Proc., 2s, Taipei, Taiwan.
- Collins RE, Zucker FJ, 1969. Antenna Theory, New York: McGraw-Hill, ch. 19-20, pt. Part 2.
- Garg R., Bhartia P, Bahl I, Ittipiboon A, 2001. Microstrip antenna design handbook. Artech House Antennas and Propagation Library, 1-2.
- Garg R, Reddy VS, 2003. Edge Feeding of Microstrip Ring Antennas, IEEE Trans. Antennas Propag., 51(8): 1941-1947.
- Goldstone L, Oliner AA, 1959. Leaky-wave antennas I: Rectangular waveguides. IRE Trans. Antennas Propag., 7(4): 307-319.
- Gomez JL, Quesada FD, Melcón AA, 2005. Analysis and design of periodic leaky-wave antennas for millimeter wave band in hybrid waveguide-planar technology. IEEE Trans. Antennas Propag., 53(9): 2834-2842.
- Guglielmi M, Boccalone G, 1991. A novel theory for dielectric-inset waveguide leaky-wave antennas. IEEE Trans. Antennas Propag., 39(4): 497-504.
- Kohn R, Yazdanboost KY, 2005. Ultra Wideband L-Loop Antenna, IEEE Int. Conf., 201-205.
- Oliner AA, 1987. Leakage from higher modes on microstrip line with application to antennas. RadioSci., 22(6): 907-912.
- Oliner AA, Johnson RC, 1993. Leaky-Wave Antennas. Antenna Engineering Handbook, 3rd ed. New York: McGraw-Hill.
- Pozar DM., Schaubert DH, 1995. Microstrip antennas. IEEE Press, New York.
- Xu F, Li L, Wu K, Delprat S, Chaker M, 2008. Parameter extraction of interdigitals low-wave coplanar waveguide circuits using finite Difference frequency domain algorithm. Int. J. RF Microw. Comput.- Aided Eng. 18(3): 250-259.
- Xu F, Zhang Y, Hong W, Wu K, Cui TJ, 2003. Finite-difference frequency -domain algorithm for modeling guided-wave properties of substrate integrated waveguide. IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 51: 2221-2227.

## Güneş Enerji Santralleri İçin Uygunluk Haritasının Elde Edilmesi: Bir Uygulama

Hasan EROĞLU<sup>1</sup>

**ÖZET:** Günümüzde güneş enerjisi, hayatımızın en önemli ve kaçınılmaz bir parçası haline gelen yenilenebilir enerji kaynaklarından (YEK) biridir. Her geçen gün dünya üzerindeki güneş enerji santrali (GES) sayısı katlanarak artmaktadır. Uygulama sayısı artan bu santrallerin çevresel, ekonomik ve sosyal açıdan en uygun yer tayinlerinin yapılması oldukça büyük önem arz etmektedir. Bazı durumlarda santral kurulum yerini etkileyen bir önemli kriterin bile göz ardı edilmesi oldukça büyük zararlara neden olabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, literatürdeki çalışmalarda eksikliği tespit edilen ve GES kurulumunu etkileyen kriterlerin önerilmesi, GES kurulumunu etkileyen tüm kriterlerin birbirlerine göre önem derecelendirme değerlerinin bulunması ve kriterlere ait örnek bir çalışma alanında coğrafi veriler yardımıyla GES için uygunluk haritasının elde edilmesidir. Kriterlerin ağırlık değerlerinin bulunmasında Bulanık Analitik Hiyerarşi Yöntemi (FAHP), verilerin işlenmesinde de coğrafi bilgi sistemleri kullanılmıştır. Bu amaçla 14 ana kriter ve bu kriterlere ait 70 alt kriter konuyla ilgili uzman görüşleri, anketler ve literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonunda, çalışma alanında GES'ler için en uygun, uygun ve izin verilmeyen yerlerin gösterildiği uygunluk haritası elde edilmiştir. Bu çalışma, GES'lerin yer tespitinde daha doğru, çevresel, ekonomik ve sosyal GES santrali kurulumunu netice veren geniş yelpazedeki kriterlerle araştırmacılara faydalı olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Güneş enerjisi santrali yer tayini, Yenilenebilir enerji kaynağı, Bulanık analitik hiyerarşi yöntemi, Coğrafi bilgi sistemleri, Uygunluk haritası.

## The Suitability Map Determination for Solar Power Plants: A Case Study

**ABSTRACT:** Today, the solar energy is one of the renewable energy sources (RES) which is the most important and inevitable part of our lives. Every day the number of the solar power plants (SPP) is growing exponentially. The determination of the most suitable place in terms of environmentally, economically and socially for these plants is very important. In some cases, even ignoring one important criteria can create important damages.

The aim of this study is proposing the criteria determined as missing in the literature and the criteria affects the installation of the solar power plants, finding the importance weighting values of these criteria and determination of the suitability map for solar power plants with the help of the geographical data related to the criteria. The fuzzy analytical hierarch process is used in weighting of the criteria, the Geographical information systems are also used in data processing. For this purpose 14 main criteria and 70 sub-criteria are determined according to the opinion of experts related to the topic, surveys and studies in literature. At the end of the study, the suitability map showing the most suitable, suitable and disallowed regions are obtained. This study will be helpful to the researchers with a wide range criteria that will result more accurate, environmental, economic and social solar power plant siting studies.

**Keywords:** Solar power plant siting, Renewable energy sources, Fuzzy analytical hierarch process method, Geographical information systems, Suitability map.

<sup>1</sup> Hasan EROĞLU (0000-0002-7233-5569), Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hasan EROĞLU, hasan.eroglu@gumushane.edu.tr

## GİRİŞ

Günümüzde insanların temiz enerjiye yönelimleri nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarında (YEK) yararlanma oldukça hızlanmıştır. YEK'lerin en önemli tercih sebeplerinden biri, diğer klasik enerji kaynaklarına (EK) göre çevreye daha az zararlı olmalarıdır. Diğer klasik EK'ların zamanla tükenmesi de YEK'lerin önemini arttırmaktadır (Uyan, 2013). YEK'lerin son yıllarda ön plana çıkmasıyla araştırmacılar da literatürde YEK'lerle ilgili oldukça geniş kapsamlı çalışmalar yapmaya başlamışlardır. YEK'lere olan ihtiyacın her geçen gün daha da artması ve yeni teknolojilerin ortaya çıkmasından, yapılan bu çalışmaların daha da güncelliklerini sürdüreceği öngörülmektedir.

Güneş enerjisi YEK'ler içinde en yaygın uygulamaya sahip olanlardan biridir. Güneş Enerji Santralleri (GES) çevresel avantajlar, hükümet destekleri, kurulum yerinin esnek olması ve taşınabilirlik açısından en hızlı yayılan enerji santrali olarak karşımıza çıkarmaktadır (Uyan, 2013). Hızla uygulaması artan bu enerji santralleri için en uygun yerin tespiti önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Kurulması muhtemel santralin kurulumunu etkileyecek tüm kriterlerin ya da faktörlerin belirlenmesi, yapılması gereken ilk iştir. En ince ayrıntısıyla santralin kurulumunu etkileyen tüm kriterlerin tespit edilebilmesi daha çevreci, ekonomik ve sosyal yönden avantajlı tercihlerin yapılabilmesini sağlamaktadır. Literatürde GES'lerin kurulumu için gerekli kriterlerin irdelendiği birçok çalışma karşımıza çıkmaktadır (Aydın, 2009; Charabi ve Gastli, 2011; Kengpol ve ark., 2013; Sánchez-Lozano ve ark., 2013; Uyan, 2013).

Tespit edilen kriterlerin birbirlerine göre ne kadar önemli olduklarını ifade eden önem derece değerlerinin ya da ağırlık değerlerinin hesaplanması, insan beyni için neredeyse imkânsızdır. Bu değerlendirmenin yapılabilmesi için çoklu kriter karar verme yöntemleri (ÇKKVY) geliştirilmiştir. Bu yöntemler birden çok alternatifin birden çok kritere göre değerlendirilmesinde kullanılmaktadır (Sánchez-Lozano ve ark., 2013). Analitik hiyerarşi yöntemi (AHP) ÇKKVY'den literatürde yaygınlıkla kullanılanlardan biridir. AHP'de amaca göre yapılan ikili karşılaştırmalar tercih edicilerin işini oldukça kolaylaştırmaktadır. Ancak,

tercih edicilerin tercihlerinde çoğunlukla kesinlik olamaması nedeniyle, bulanık analitik hiyerarşi yöntemi (FAHP) geliştirilmiştir. Kriterlere ait büyük boyuttaki verilerin işlenmesi ve analizi, insan beyni açısından imkânsızdır. Verilerin dijital ortamda analiz edilmesi, ağırlık değerlerinin atanması, tüm verilerin bir bütün olarak değerlendirilip üst üste bindirilerek toplanması gibi işlemlerin coğrafi bilgi sistemleri (CBS) ortamında yapılabilmesi ve hızlı sonuçlar vermesi (Geymen, 2017; Küçükönder ve ark., 2013), en uygun yer tayini çalışmalarında CBS'nin kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Güneş santrali yer tayini ile ilgili literatürde Charabi vd. (Charabi ve Gastli, 2011) GES için Umman'da dokuz kriter ile CBS'ye entegre edilmiş bir bulanık mantık sıralı ağırlık verme modülü geliştirmişlerdir. Aydın (Aydın, 2009) Bulanık mantık yöntemi ve CBS kullanarak seçilen örnek bir bölgede güneş ve rüzgar santralleri için en uygun yer tayini çalışması yapmıştır. Bu çalışmada, ana kriterlere ait ara değerler ya da alt kriterler dikkate alınmadan kriterlerin yalnızca "kabul edilebilir" ya da "kabul edilemez" olarak değerlendirilmesi, en uygun yer tayini çalışması olarak bazı önemli alt kriterlerin çalışmaya dahil edilememesine ya da göz ardı edilmesine neden olmuştur. Sanchez-Lozano vd. (Sánchez-Lozano ve ark., 2013) İspanya'nın güneydoğusunda GES için en uygun yer tayininde CBS ve Karar noktalarının ideal çözüme yakınlığı tekniği (TOPSİS) ve AHP yöntemlerini kullanmıştır. Çalışmada on ana kriter kullanılırken her hangi bir alt kriter kullanılmamıştır. Uyan (Uyan, 2013) Konya'da kurulumu muhtemel GES için beş ana kriter ve bunların alt kriterlerini kullanarak "en uygun", "uygun" ve "az uygun" yerlerin tespitini yapmıştır. Kengpol vd. (Kengpol ve ark., 2013) FAHP, TOPSİS yardımıyla GES yer tayini çalışmaları için bir karar verme ara yüzü geliştirmişlerdir.

Literatürde görüldüğü üzere CBS ve ÇKKV yöntemlerinin birlikte kullanımı oldukça faydalıdır. Ancak kullanılan kriter ve alt kriterler yeterli değildir. Örneğin "Flora&Fauna" ana kriteri ve bu kritere ait "önemli bitki türleri", "tropikal alanlar" gibi alt kriterleri, toprak türü, jeolojik yapı, heyelan ve bu gibi önemli kriterlerin alt kriterleri literatürdeki çalışmalara dahil edilmemiştir. Ekonomik, çevresel ya da sosyal anlamda daha uygun GES kurulumu için hiçbir kriterin göz ardı edilmemesi oldukça önemlidir. Çalışmanın

devamındaki ikinci bölümde, GES en uygun yer tayini için kullanılan kriterler ve alt kriterler verilmiştir. Üçüncü bölümde, bu kriterlerin FAHP yöntemiyle önem derecelendirilmesi yapılmıştır. Dördüncü bölümde, CBS yardımıyla kriterlere ait verilerin işlenmesi ve uygunluk haritasının elde edilmesi gösterilmiştir. Beşinci bölümde çalışmadan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kriterlerin Tespiti

GES yer tayini çalışmalarında çevresel, ekonomik ve sosyal olarak negatif etkilerin en aza indirgenebilmesi için çalışmayı etkileyen hiçbir kriterin göz ardı edilmemesi gerekmektedir. Örneğin “Flora&Fauna” kriteri ve “önemli bitki türleri” ve “tropik alanlar” gibi bu kriterin alt kriterleri GES kurulum yerini etkileyen oldukça önemli kriterlerdendir. Literatürde GES’lerin yer tayiniyle ilgili yapılmış bir çok çalışmada toprak yapısı, jeoloji, heyelan, kayalık alanlar, buz yoğunluğu, deprensellik vb. kriterler ve bunlara ait alt kriterler çalışmaya dahil edilmemiştir.

Diğer yandan, konuyla ilgili farklı çalışmalarda kriterler farklılık göstermektedir. Örneğin “kentsel alanlara güvenli uzaklık” kriteri (Baban ve Parry, 2001)’de 2000 m olarak kabul edilirken (Hansen, 2005)’te 500-1500 m, (van Haaren ve Fthenakis, 2011)’de 1000-2000 m, (Aydın ve ark., 2010)’da 1000-3000 m olarak kabul edilmiştir. Bu farklılıklar araştırmacılar için yanıltıcı bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bazı çalışmalarda (Baban ve Parry, 2001; Aydın, 2009; Aydın ve ark., 2010), kriterler yalnızca “kabul edilebilir” ya da “kabul edilemez” olarak sınıflandırılmıştır. Bazılarında ise oldukça dar bir kriter yelpazesi kullanılmıştır (Mari ve ark., 2011; van Haaren ve Fthenakis, 2011). GES yer tayini için hiçbir kriterin göz ardı edilmeden daha doğru bir çalışma yapılabilmesi için bu çalışmada, kriterlerin belirlenmesi aşamasında elektrik ve doğalgaz iletim hattı güzergah belirleme çalışmaları (Monteiro ve ark., 2005; Houston ve Johnson, 2006; Yıldırım ve Nisanci, 2010; Demircan ve ark., 2011; Eroğlu ve Aydın, 2015) ve anketlerinden (Houston ve Johnson, 2006), literatürdeki GES ile birlikte diğer enerji santralleri yer tayini çalışmalarından (Aydın, 2009; Charabi ve

Gastli, 2011; Kengpol ve ark., 2013; Sánchez-Lozano ve ark., 2013; Uyan, 2013) yararlanılmıştır.

### Belirlenen Kriterler

#### Güneş potansiyeli

Güneş potansiyeli, kurulacak santralden elde edilecek enerjiyi doğrudan etkilediği için en önemli kriterlerden biridir. Bu kriter birçok çalışmada irdelenmiştir (Charabi ve Gastli, 2011; Effat, 2013; Kengpol ve ark., 2013; Sánchez-Lozano ve ark., 2013; Uyan, 2013).

#### Yerleşim yerleri

Güneş enerji santrallerinin yerleşim yerlerine yakın olması çevresel olarak negatif etkiler doğurmaktadır (Uyan, 2013). Bu nedenle güneş panellerinin yerleşim yerlerine çok yakın olması istenilmeyen bir durumdur. Ancak GES’lerin yerleşim yerinden çok uzakta olması enerji iletim masraflarını arttıracığından GES’lerin yerleşim yerine ideal bir uzaklıkta olması istenmektedir. Yerleşim yerleri kriteri birçok enerji santrali yer tayini çalışmasında kullanılmıştır (Baban ve Parry, 2001; Aydın ve ark., 2010; Charabi ve Gastli, 2011; Uyan, 2013).

#### Sulak alanlar

Günümüzde gerek güneş gerekse rüzgar santralleri sulak alanlar üzerinde kurulabilse de enerji santrallerinin kurulum yerinde sulak alanların bulunması, santral kurulum maliyetlerini negatif yönde etkileyecektir. Diğer bir etken de sulak alanlarda bulunan önemli bitki ve hayvan türlerinin projenin seyrinden etkilenmesidir. Sulak alanlar literatürdeki birçok çalışmada kullanılmıştır (Aydın ve ark., 2010; van Haaren ve Fthenakis, 2011).

#### Heyelan

Heyelan alanları tüm mühendislik yapılarını negatif yönde etkilemektedir. Tesis kurulumu yapılmadan önce heyelan altyapısı göz önünde bulundurulmalıdır. Heyelan kriteri bazı güzergah çalışmalarında (Yıldırım ve Nisanci, 2010; Eroğlu ve Aydın, 2015) kullanılmasına karşın GES yer tayini çalışmalarında kullanılmamıştır.

#### Jeoloji

Jeolojik toprak yapısı, tüm mühendislik çalışmalarında olduğu gibi, GES yer tayini



çalışmalarında da önem arz etmektedir. Santralin kurulacağı alanın jeolojik yapısı proje maliyetini doğrudan etkilemektedir. Bazı mühendislik çalışmalarının (Yıldırım ve Nisanci, 2010; Defne ve ark., 2011; Choudhary ve Shankar, 2012; Eroğlu ve Aydın, 2015) haricinde jeoloji kriteri GES yer tayini çalışmalarında kullanılmamıştır.

### **Eğim**

GES kurulumunda eğimin çok olması, istenmeyen bir durumdur. Eğimin az olması ve güney istikametinde olması güneşlenme açısından arazinin önemini arttıran bir etmendir (Effat, 2013). Bu kriter GES yer tayini çalışmalarında nadir olarak kullanılmamıştır (Aydın, 2009; Kengpol ve ark., 2013).

### **Rekreasyon**

Turistik alanlar, kültürel olarak değerli alanlar, mesire yerleri vb. alanlara GES ve enerji üretim santralleri kurulmaması gerekmektedir. Bu kriterin göz ardı edilmesi GES kurulumun sürecini olumsuz etkileyecektir.

Rekreasyon kriteri bazı mühendislik çalışmalarında (Yıldırım ve Nisanci, 2010; Defne ve ark., 2011; Eroğlu ve Aydın, 2015) kullanılmasına karşın GES yer tayini çalışmalarında kullanılmamıştır.

### **Kayalık alanlar**

GES ve diğer santral kurulumunda arazinin kayalık olması, kurulum masraflarını doğrudan arttırmaktadır. Çoğu zaman zeminin düzleştirilmesinde patlayıcı malzemeler kullanılmaktadır. Ayrıca kurulu santralin çevresindeki kayalık alanlar santralin bakım masraflarını da arttırmaktadır. GES santralleri kurulum çalışmalarında kayalık alanlar kriteri kullanılmamıştır.

### **Flora-Fauna**

Bu kriter mühendislik yapılarında önem arz eden kriterlerden biridir. Günümüzde belirli bölgelerde nadir olarak bulunan biyolojik olarak önemli bitki ve hayvan türlerini barındıran flora ve fauna alanları, GES kurulumu yapılmadan önce en uygun yer tespiti çalışmalarında göz ardı edilmemesi gereken önemli alanlardandır.

Flora-fauna kriteri bazı mühendislik çalışmalarında (Yıldırım ve Nisanci, 2010) kullanılmasına karşın GES için literatürdeki çalışmalarda kullanılmamıştır.

### **Ormanlık alanlar**

Her geçen gün önemi artan orman alanları mühendislik projelerinin kurulum yeri seçiminde önemli kriterlerdendir. Enerji santralleri kurulumu için istenen çevre etki değerlendirme raporlarında da ormanlık alanların mümkün olduğunca tahrip edilmemesi istenilmektedir. Ormanlık alanlar kriteri literatürdeki bazı GES yer tayini çalışmalarında (Kengpol ve ark., 2013; Uyan, 2013) kullanılmamıştır.

### **Yollara uzaklık**

Bir elektrik santralının en yakın yola olan uzaklığı santralin bakım ve onarım masrafları açısından önem arz etmektedir. İlk kurulumda tesise ulaşımın zor olması kurulum masraflarını arttıracak gibi ilerleyen yıllarda özellikle kış şartlarında bakım ve arıza onarım giderlerini arttıracaktır. Bu kriter literatürdeki bazı GES yer tayini çalışmalarında kullanılmamıştır (Charabi ve Gastli, 2011; Sánchez-Lozano ve ark., 2013; Uyan, 2013).

### **Şebekeye uzaklık**

Kurulması muhtemel santralin elektrik şebekesine olan uzaklığı enerji iletim masraflarını etkileyecektir. Daha uzun iletim hatları daha çok maliyet olarak karşımıza çıkacaktır. Şebekeye uzaklık kriterine bazı çalışmalarda (Baban ve Parry, 2001) değinilmiştir.

### **Toprak**

Toprak yapısı GES ve diğer mühendislik yapılarının kurulumunda göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Verimli tarım arazilerinden kaçınılması daha çok toprak kalitesinin düşük olduğu yerler tercih edilmelidir. Toprak kriteri literatürdeki GES yer tayini çalışmalarında kullanılmamıştır.

### **Buz yükü bölgesi**

Genellikle buz yükü kriteri enerji nakil hattı proje hesaplamalarında iletim hattına ek buz yükü oluşumu nedeniyle kullanılmaktadır. Ancak kış koşulları derecesinin, tüm enerji santrallerinin bakım-onarımını ve arızalanma yüzdesini etkilemesi dolayısıyla enerji santralleri yer tayini çalışmalarında da bir kriter olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Buz yükü bölgesi kriteri literatürdeki GES yer tayini çalışmalarında kullanılmamıştır.

Yukarıda belirlenen tüm kriterler ve bu kriterlere ait alt kriterler Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. GES yer tayini için belirlenen kriter ve alt kriterler.

Güneş potansiyeli	Sulak alanlar	Heyelan	Jeoloji	Yerleşim yerleri	Eğim
1400-1450 kWh/m <sup>2</sup>	< 100 m	Aktif	Asit ortaç itrusivler	<2 km	<30
1450-1500 kWh/m <sup>2</sup>	100-1 km	Potansiyel	Bazik-Ultrabazikler	2 – 5 km	3 – 50
1500-1550 kWh/m <sup>2</sup>	1 – 2 km	Eski	Metamorfitletler	5 – 10 km	5 – 100
1550-1600 kWh/m <sup>2</sup>	2 – 5 km	Diğer	Volkanitler	10 – 40 km	10 – 200
1600-1650 kWh/m <sup>2</sup>	>5 km		Sedimanter kayalar	> 40 km	>200
1650-1700 kWh/m <sup>2</sup>					
Rekreasyon	Ormanlık Alanlar	Flora-Fauna	Yollara uzaklık	Şebekeye uzaklık	Toprak
Koruma alanları	< 500 m	<500 m	< 100 m	<500 m	1. Sınıf toprak
Yaylalar	100-1 km	500m – 1 km	100 m – 1 km	500m – 1 km	2. Sınıf toprak
Diğer	1 – 2 km	1 – 5 km	1 – 3 km	1 – 5 km	3. Sınıf toprak
	2 – 5 km	>5 km	3 – 5 km	5 – 10 km	4. Sınıf toprak
	>5 km		5 – 10 km	>10 km	5. Sınıf toprak
			> 10 km		6. Sınıf toprak
					7. Sınıf toprak
					8. Sınıf toprak
		Buz Yüğü Bölgesi	Kayalık Alanlar		
		1. Bölge	0 – 500 m		
		2. Bölge	500 m – 1 km		
		3. Bölge	1 – 10 km		
		4. Bölge	> 10 km		
		5. Bölge			

### Kriterlerin FAHP ile Ağırlık Derecelendirmelerinin Yapılması

Bulanık mantığın klasik AHP ile birleştirilmesiyle elde edilen FAHP, karar vericilerin karar vermelerinde daha fazla esneklik sağladığından literatürde sıklıkla kullanılmaktadır. FAHP yönteminde Klasik AHP yönteminde kullanılan ikili karşılaştırmalar, Çizelge

2’de gösterilen (Eroğlu ve Aydın, 2015) üçgensel bulanık sayılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Çalışmada kullanılan FAHP yöntemi hesaplamaları Microsoft Excel ortamında yapılmıştır. FAHP işlem adımları literatürdeki ilgili çalışmalara göre yapılmıştır (Özdağoğlu ve Özdağoğlu, 2007; Heo ve ark., 2010). FAHP’ye göre hesaplanan kriter ve alt kriter yüzdeleri Çizelge 3’te gösterilmektedir.

Çizelge 2. FAHP’de kullanılan değerlendirme ölçeği.

Dilsel ölçek	Üçgensel Bulanık Sayılar	Üçgensel Bulanık Sayı Eşleniği
Eşit derecede önemli	(1, 1, 1)	(1, 1, 1)
Biraz daha fazla önemli	(1, 3/2, 2)	(1/2, 2/3, 1)
Kuvvetli derecede önemli	(2, 5/2, 3)	(1/3, 2/5, 1/2)
Çok kuvvetli derecede önemli	(3, 7/2, 4)	(1/4, 2/7, 1/3)
Tamamıyla önemli	(4, 9/2, 5)	(1/5, 2/9, 1/4)

Çizelge 3. FAHP ile hesaplanan Kriter ağırlık değerleri.

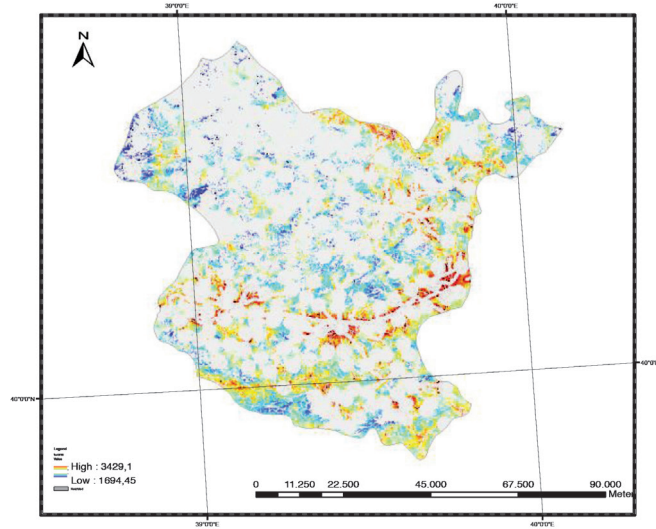
Güneş potansiyeli (% 19,0311)		Sulak alanlar (% 5,94)		Heyelan (% 3,89)	
1400-1450 kWh/m <sup>2</sup>	9.83	< 100 m	İzin Verilmeyen	Aktif	İzin Verilmeyen
1450-1500 kWh/m <sup>2</sup>	12.58	100-1 km	14.48	Potansiyel	18.55
1500-1550 kWh/m <sup>2</sup>	13.85	1 - 2 km	21.74	Eski	26.90
1550-1600 kWh/m <sup>2</sup>	15.63	2 - 5 km	29.44	Diğer	44.37
1600-1650 kWh/m <sup>2</sup>	20.67	>5 km	34.33		
1650-1700 kWh/m <sup>2</sup>	27.45				
Rekreasyon (% 2.51)		Ormanlık Alanlar (% 6.91)		Flora-Fauna (% 4.32)	
Koruma alanları	12.45	< 500 m	İzin Verilmeyen	<500 m	İzin Verilmeyen
Yaylalar	27.31	100-1 km	6.21	500m - 1 km	15.69
Diğer	60.23	1 - 2 km	18.33	1 - 5 km	22.89
		2 - 5 km	32.94	>5 km	61.42
		>5 km	42.53		
Yerleşim yerleri (% 6.91)		Eğim (% 6.91)		Buz Yükü Bölgesi (% 2.51)	
<2 km	İzin Verilmeyen	<30	50.68	1. Bölge	29.49
2 - 5 km	10.23	3 - 50	26.52	2. Bölge	24.73
5 - 10 km	29.87	5 - 100	15.62	3. Bölge	19.79
10 - 40 km	35.04	10 - 200	7.17	4. Bölge	15.02
> 40 km	24.85	>200	İzin Verilmeyen	5. Bölge	10.98
Şebekeye uzaklık (% 13.46)		Toprak (% 5.83)		Jeoloji (% 6.63)	
<500 m	İzin Verilmeyen	1. Sınıf toprak	6.95	Asit ortaç itrusivler	8.60
500m - 1 km	44.37	2. Sınıf toprak	8.65	Bazik-Ultrabazikler	12.23
1 - 5 km	26.90	3. Sınıf toprak	9.48	Metamorfitletler	17.58
5 - 10 km	18.55	4. Sınıf toprak	11.96	Volkanitler	27.97
>10 km	10.18	5. Sınıf toprak	12.03	Sedimanter kayaçlar	33.61
		6. Sınıf toprak	14.51		
		7. Sınıf toprak	16.37		
		8. Sınıf toprak	20.05		
Kayalık Alanlar (% 5.94)		Yollara uzaklık (% 9.15)			
0 - 500 m	15.97	< 100 m		İzin Verilmeyen	
500 m - 1 km	24.60	100 m - 1 km		41.79	
1 - 10 km	28.64	1 - 3 km		31.36	
> 10 km	30.80	3 - 5 km		12.86	
		5 - 10 km		9.95	
		> 10 km		4.03	

## BULGULAR VE TARTIŞMA

CBS, mekana dayalı karmaşık planlama ve yönetim problemlerinin çözümünde etkin çözümler sağlamaktadır. Coğrafi verilerin dijital olarak depolanması, işlenmesi ve analiz edilmesi CBS sistemleriyle mümkün olabilmektedir. Belirlenen kriterlere göre verilerin bir bütün olarak ele alınarak analizi ve işlenmesi insan beyni için mümkün değildir. GES için en uygun yer tayini problemi çözümünde de CBS sistemleri, kullanıcının yükünü oldukça hafifletmektedir. Bu çalışmada, verilerin toplanması, dijitalleştirilmesi, düzenlenmesi, piksel tabanlı formata dönüştürülmesi, ağırlık değerlerinin veri tabanlarına girilmesi ve uygunluk haritasının elde edilmesi gibi tüm CBS işlemleri literatürde yaygın olarak kullanılan ArcGIS Desktop 10 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

Örnek çalışma bölgesi olarak Gümüşhane ili tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan kayalık alanlar, ormanlık alanlar, jeoloji, rekreasyon, toprak, heyelan, buz yükü bölgesi gibi bazı veriler dijitalleştirilmiş; sulak alanlar, yerleşim yerleri ve flora & fauna gibi bazı veriler ise ilgili kurumlardan temin edilmiştir. Eğim, yollara uzaklık, şebekeye uzaklık gibi bazı veriler ise CBS ortamında tampon (buffer), birleşim

(union), dönüşüm (conversion), eğim (slope), kesme (clip) gibi araçlar yardımıyla elde edilmiştir. Kriter ağırlık değerleri tüm kriterlere ait dijital verilerin veri tabanlarına atanarak verilerin piksel tabanlı formata dönüşümleri gerçekleştirilmiştir. Piksel tabanlı haritada her bir piksel 200 m x 200 m boyutunda bir alanı ifade etmektedir. Kriterler içindeki “izin verilmeyen” alanlar, CBS ortamında geçişin mümkün olmadığını ifade eden “No data” değeri ile sınıflandırılmıştır. CBS ortamındaki Piksel hesaplama (Raster Calculator) fonksiyonu yardımıyla işlenmiş ve kriter ağırlık değerleri girilmiş veriler, üst üste toplanarak uygunluk haritası elde edilmiştir. Piksel hesaplama fonksiyonunda değer almış herhangi bir piksel ile “No data” değerli herhangi bir piksel üst üste toplandığında, bir sayının sıfırla çarpılmasıyla sıfır elde edilmesi gibi “No data” değerli bir piksel oluşur. Bu durum gerçek hayatta, herhangi bir kriter açısından üzerinden geçilmesi uygun olmayan bir alanın, başka bir kriter açısından geçilmesi mümkün olsa bile geçilemeyen bölge olarak kabul edilmesi anlamına gelmektedir. Tüm veriler, CBS ortamında piksel hesaplama fonksiyonu ile üst üste bindirilerek Şekil 1’de gösterilen Gümüşhane ili güneş santrali kurulum haritası elde edilmiştir.



Şekil 1: Gümüşhane ili güneş enerji haritası.

Şekil 1’deki haritanın oluşturulmasında kullanılan tüm verilere ait birleştirilmiş haritalar Şekil 2 ve 3’te gösterilmiştir.

Yukarıdaki iki şekildeki harita üzerinde piksel değerleri çeşitli renklerle gösterilmiştir. Şekil 2 ve

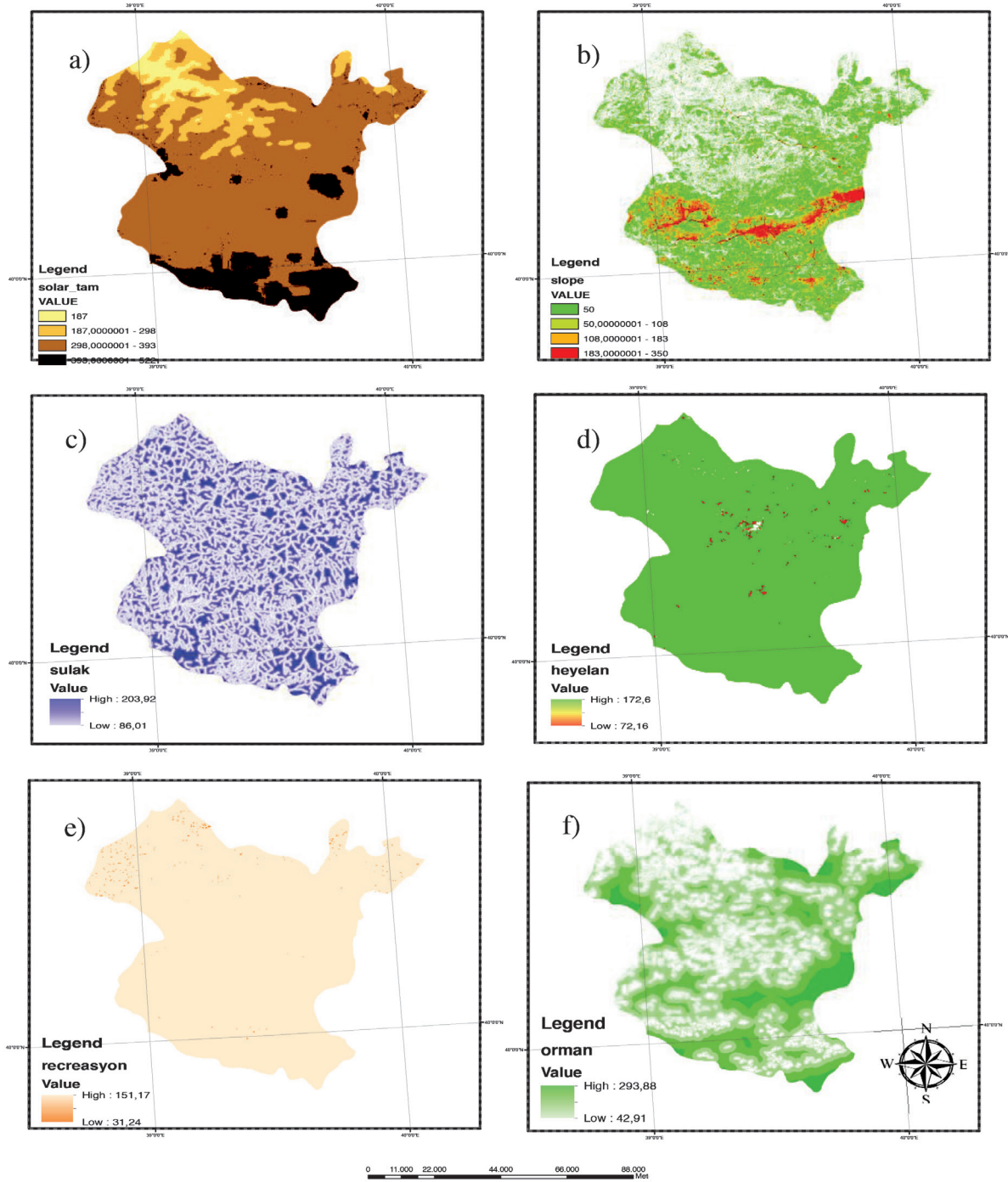
3’teki haritalarda ana kriterlere ait haritalar, alt kriter haritalarını içermektedir.

Şekil 1’deki uygunluk haritasında, tüm kriter ağırlıklarının içeren haritaların piksel değerlerinin konumsal olarak toplam değerleri vardır. Bu harita

üzerinde izin verilmeyen bölgeler hariç en düşük piksel değerli alan 1694 ağırlık değerine sahiptir.

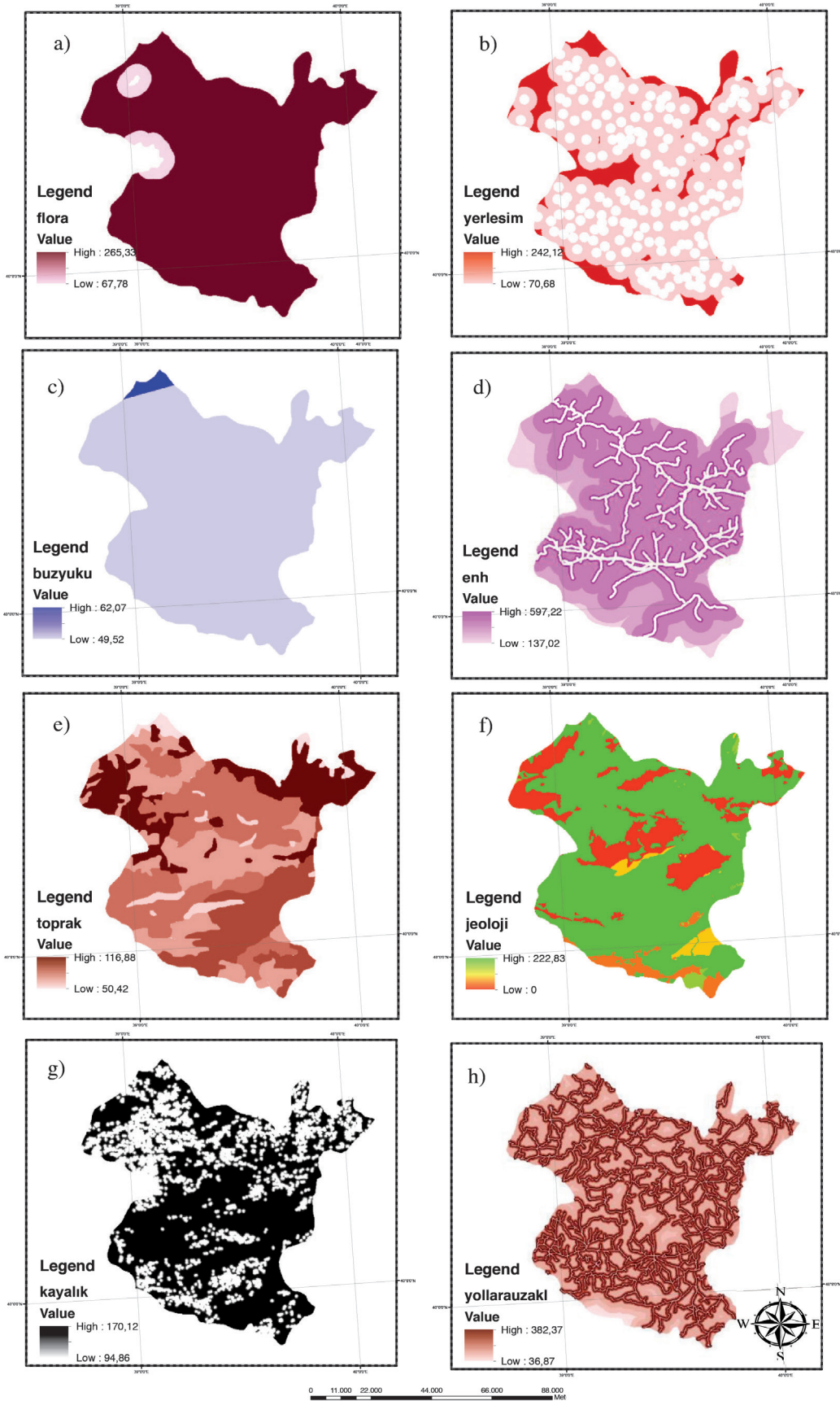
En yüksek piksel değerli yani GES kurulumu için en elverişli alan ise 3429 ağırlık değerine sahiptir. Uygunluk haritası üzerinde GES kurulumu için elverişsiz alanlardan elverişli alanlara doğru gösterim, mavi renk tonundan kırmızı renk tonuna doğru yapılmıştır. GES için hiçbir şekilde kullanılmaması gereken alanlar ise gri renkle gösterilmiştir.

Şekil 1'deki uygunluk haritası üzerinde, piksel değeri 3000 değerinin üzerinde olan alanlar en uygun alanlar olarak, piksel değeri 2700 ile 3000 arasında kalan alanlar uygun alanlar olarak, piksel değeri 2700 değerinin altında kalan alanlar ise kurulan tesisin verimliliği ve bu çalışmada bahsedilen çevresel ekonomik ve sosyal kriterler açısından uygun olmayan alanlar olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 2. Güneş haritasının oluşturulmasında kullanılan tüm verilere ait birleştirilmiş haritalar (a) Güneş , b) Eğim, c) Sulak alanlar, d) Heyelan, e) Rekreasyon, f) Orman).





Şekil 3. Güneş haritasının oluşturulmasında kullanılan tüm verilere ait birleştirilmiş haritalar ( a)Flora-fauna , b) Yerleşim, c) Buz yükü, d) Enerji nakil hatları, e) Toprak, f) Jeoloji, g)Kayalık, h)Yollara uzaklık).

## SONUÇ

Bu çalışmada, GES için en uygun yerin belirlenmesinde literatürde bulunan bazı kriterlerin yanında, literatürde GES için kullanılmayan ancak gerekli bazı kriterlerin tespiti yapılmıştır. Önerilen yeni kriterler ile tüm alt kriterlerin birbirlerine göre önem derece değerleri FAHP yöntemiyle bulunmuştur. Örnek bir çalışma alanında kriterlere ait dijital veriler yardımıyla CBS ortamında uygulama çalışması yapılmıştır. Yapılan uygulamada, çalışma alanının tüm dijital verileri kriter ağırlık değerlerine göre işlenerek üst üste katmanlar halinde birleştirilerek

muhtemel GES için Şekil 1'deki uygunluk haritası elde edilmiştir.

Uygunluk haritası üzerinde çalışma alanı için GES kurulumuna izin verilemeyen alanlar belirtilmiştir. Toplam ağırlık değerlerinden, uygunluk haritası üzerinde GES kurulumunun en uygun ve uygun olduğu alanlar gösterilmiştir. Bu çalışma ile literatürdeki GES kurulum yeri belirleme çalışmalarında daha geniş kriterlerin kullanılmasına katkı sağlanması hedeflenmektedir. Ayrıca bu çalışma, örnek çalışma alanında kurulması muhtemel GES için bir ön çalışma teşkil etmektedir.

## KAYNAKLAR

- Aydin NY, 2009. GIS-Based Site Selection Approach for Wind and Solar Energy Systems: A Case Study from Western Turkey, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
- Aydin NY, Kentel E, Duzgun S, 2010. GIS-based environmental assessment of wind energy systems for spatial planning: A case study from Western Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1):364–373.
- Baban SM., Parry T, 2001. Developing and applying a GIS-assisted approach to locating wind farms in the UK. *Renewable Energy*, 24 (1):59–71.
- Charabi Y, Gastli A, 2011. PV site suitability analysis using GIS-based spatial fuzzy multi-criteria evaluation. *Renewable Energy*, 36 (9): 2554–2561.
- Choudhary D, Shankar R, 2012. An STEEP-fuzzy AHP-TOPSIS framework for evaluation and selection of thermal power plant location: A case study from India. *Energy*, 42 (1): 510–521.
- Defne Z, Haas K a., Fritz HM, 2011. GIS based multi-criteria assessment of tidal stream power potential: A case study for Georgia, USA. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (5):2310–2321.
- Demircan S, Aydin M, Durduran SS, 2012. Finding optimum route of electrical energy transmission line using multi-criteria with Q-learning. *Expert Systems with Application*, 38:3477–3482.
- Effat HA. 2013. Selection of Potential Sites for Solar Energy Farms in Ismailia Governorate, Egypt using SRTM and Multicriteria Analysis. *International Journal of Advanced Remote Sensing and GIS*, 2 (1): 205–220.
- Eroğlu H, Aydin M, 2015. Optimization of electrical power transmission lines' routing using AHP, fuzzy AHP, and GIS. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 23: 1418–1430.
- Geymen A, 2017. Coğrafi Bilgi Sistemi Kullanılarak Su Havzalarındaki Arazi Kullanım Değişikliği ve Çevresel Etkilerin İzlenmesi : Elmalı Havzası Örneği, *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (1):171–181
- Hansen HS. GIS-based Multi-Criteria Analysis of Wind Farm Development. *ScanGIS'2005*. 2005;75–87.
- Heo E, Kim J, Boo K-J, 2010. Analysis of the assessment factors for renewable energy dissemination program evaluation using fuzzy AHP. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (8):2214–2220.
- Houston G, Johnson C, 2006. EPRI-GTC Overhead Electric Transmission Line Siting Methodology. Georg CA Georg Transm Corporation, California - USA.
- Kengpol A, Rontlaong P, Tuominen M, 2013. A Decision Support System for Selection of Solar Power Plant Locations by Applying Fuzzy AHP and TOPSIS: An Empirical Study. *Journal of Software Engineering Application*, 6 (9):470–481.
- Küçükönder H, Efe E, Üçkardeş F, 2013. Çok Ölçütlü Karar Verme Yaklaşımlarından Analitik Hiyerarşi Süreci'nin Hayvancılıkta Kullanımı, *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(3):91-98.
- Mari R, Bottai L, Busillo C, Calatrini F, Gozzini B, Gualtieri G, 2011. A GIS-based interactive web decision support system for planning wind farms in Tuscany (Italy). *Renewable Energy*, 36:754–763.
- Monteiro C, Miranda V, Ramírez-Rosado IJ, Zorzano-Santamaría PJ, García-Garrido E, Fernández-Jiménez LA, 2013. Compromise seeking for power line path selection based on economic and environmental corridors. *IEEE Transaction on Power Systems*, 20 (3):1422–1430.
- Özdağoğlu A, Özdağoğlu G, 2007. Comparison of Ahp and Fuzzy Ahp for the Multi- Criteria Decision Making Processes With Linguistic Evaluations. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (11):65–85.
- Sánchez-Lozano JM, Teruel-Solano J, Soto-Elvira PL, Socorro García-Cascales M, 2013. Geographical Information Systems (GIS) and Multi-Criteria Decision Making (MCDM) methods for the evaluation of solar farms locations: Case study in south-eastern Spain. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24:544–556.
- Uyan M, 2013. GIS-based solar farms site selection using analytic hierarchy process (AHP) in Karapınar region, Konya/Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28:11–17.
- van Haaren R, Fthenakis V, 2011. GIS-based wind farm site selection using spatial multi-criteria analysis (SMCA): Evaluating the case for New York State. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (7):3332–3340.
- Yıldırım V, Nisanci R, 2010. Developing a Geospatial Model for Power Transmission Line Routing in Developing a Geospatial Model for Power Transmission Line Routing in Turkey. *FIG Kongresi*, 11-16 Nisan 2010, Sydney.

## Karayolları Bakım Çalışmasında Kullanılan Araçların Güzergâhlarının Hiyerarşik Çinli Postacı Problemi Kullanılarak Düzenlenmesi

Mustafa YILMAZ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Ayrıt rotalama problemleri, kombinatoriyel optimizasyon problemlerinden biridir. Bu problemlerin amacı, bir şebeke üzerinde yer alan ayrıtların tümünü ya da alt kümelerini kapsayacak şekilde en kısa maliyetli turları bulmaktır. Hiyerarşik Çinli Postacı Problemi (HÇPP), en yaygın ayrıt rotalama problemlerinden biri olan Çinli Postacı Probleminin bir türü olup gerçek hayatta; kar küreme, çöp toplama, yol bakım çalışmaları, mektup dağıtımı ve devriye gezen polis/güvenlik araçlarının rotalanması gibi pek çok uygulama alanı vardır. Bu çalışmada, HÇPP yaklaşımı ile Karayolları 12. Bölge Müdürlüğüne bağlı yollarda yapılan bakım çalışmalarının en az maliyetle gerçekleştirilmesi için eniyi/eniyeye yakın rotaların bulunması amaçlanmıştır. Ele alınan problem büyük boyutlu olup çözümü için en yakın komşu arama tabanlı bir sezgisel algoritma geliştirilmiştir. Geliştirilen algoritma, ele alınan tüm karayolu şebekesi için çalıştırılmış ve etkin bir sonuç elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ayrıt rotalama, hiyerarşik Çinli postacı problemi, karayolu bakım çalışmaları.

## Route Management for Vehicles Used in Road Maintenance Activities through Hierarchical Chinese Postman Problem Approach

**ABSTRACT:** The arc routing problems are one of the combinatorial optimization problems. The aim of solving such problems is to determine a least cost tour which covers all or subset of arcs in a graph. The Hierarchical Chinese Postman Problem (HCPP) is a variant of Chinese Postman Problem, one of the most common arc routing problems. There are many application areas of HCPP in real life, such as snow plowing, garbage collection, road maintenance, letter delivery, routing of patrolling vehicles. In this study, it was aimed to find the best / nearest routes with the least cost by the HCPP approach in order to carry out the road maintenance activities which the roads connected to the 12<sup>th</sup> Regional Directorate of Highways. A nearest neighbor search based algorithm was developed in order to solve the handled large-scale problem. The proposed algorithm was conducted on the road network involved and an efficient result was obtained.

**Keywords:** Arc routing, hierarchical Chinese postman problem, road maintenance activities.

<sup>1</sup> Mustafa YILMAZ (0000-0002-2135-5762), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa YILMAZ, mustafay@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Rotalama birçok üretim ve servis sektöründe önemli bir karar verme sürecidir. Kamu ve özel işletmelerin bu alanlardaki harcamaları her geçen gün artmakta ve büyük miktarlara ulaşmaktadır. Yetersiz planlamalar ve hatalı yatırımlar neticesinde önemli miktarda kaynak bu alanlarda israf olmaktadır. Bu nedenle, bu tip problemlerin önemi hızla artmış ve birçok araştırmaya konu olmuştur. Araştırmacıların bu alanlardaki çalışmaları sayesinde daha etkin çözümler bulunmuş, uygulama imkânı artmış ve böylece önemli miktarda tasarrufların sağlanmasına yardımcı olunmuştur (Emel ve ark. 2003)

Rotalama problemleri genel olarak düğüm rotalama ve ayrıt rotalama problemleri olmak üzere ikiye ayrılır. Bu problemlerden ilkinde bir şebekenin düğümleri, ikincisinde ise şebekenin ayrıtları ele alınır. Ayrıt rotalama problemlerinin amacı, bir şebeke üzerinde yer alan tüm ayrıtlardan en az bir kere geçerek başlangıç düğümüne dönen en kısa rota veya rotaları belirlemektir. Ayrıt rotalama problemlerinden biri Çinli Postacı Problemidir (ÇPP). ÇPP, ilk olarak Çinli bir matematikçi tarafından incelenmiş ve bir postacının postaneden aldığı mektupları mümkün olan en kısa yoldan şehirdeki tüm sokaklara uğrayarak dağıtmak istemesiyle ortaya çıkmıştır (Kwan, 1962). Mektupların dağıtımından sonra postacı başladığı nokta olan postaneye geri dönmek zorundadır (Ahuja ve ark. 1993). Dolayısıyla bu problem literatürde ÇPP olarak anılmaktadır. ÇPP'nin amacı, verilen bir şebeke üzerindeki ayrıtlardan en az bir kez geçecek şekilde en kısa tur/turların bulunmasıdır. ÇPP; mektupların dağıtımı, çöplerin toplanması, cadde ve otobanlarda kar ve buz kontrolleri, tuzlama, kar temizleme ve sokakların temizlenmesi çalışmaları, okul servisleri ve polis devriye araçlarının rotalanması, su ve gazete dağıtımı, etkili web sitesi kullanılabilirliğinin tespiti gibi birçok alanda kullanılabilirlikte (Thimbleby, 2002). Özellikle, araç rotalarının belirlenmesinde yoğun olarak ÇPP kullanılmaktadır. Zira işletmeler araçlarının çalışma maliyetlerini; araç duraklarını düğüm, yolları da ayrıt olarak ele alan şebeke kuramını kullanarak en küçüklemeye çalışmaktadırlar. Dolayısıyla karayollarında kullanılan araçların, optimum rotalarının belirlenmesi maliyet açısından kaçınılmazdır.

Kar küreme, çöp toplama, tuz serpmeye ve yol bakım çalışmaları gibi bazı uygulamalarda ise yollar,

öncelik ilişkilerine göre kısıtlandırılabilir. Bu problem, literatürde ÇPP'nin bir türü olan Hiyerarşik Çinli Postacı Problemi (HÇPP) olarak adlandırılır. HÇPP'de amaç verilen bir şebekedeki yolların (ayrıtların) öncelik ilişkilerinin dikkate alınarak, yüksek öncelikli yollardan başlanarak düşük öncelikli yollara doğru, şebekedeki her bir ayrıttan en az bir kez geçmek koşuluyla optimum tur/turları bulmaktır (Dror ve ark. 1987).

Literatürde HÇPP ile ilgili çok az sayıda yapılmış çalışma vardır. HÇPP'yi ilk olarak tanımlayan (Dror ve ark. 1987) yaptıkları çalışmada, yolların bölündüğü ve öncelik ilişkilerinin tanımlandığı bir şebekede optimum postacı turunu bulan bir algoritma geliştirmişlerdir. HÇPP'nin NP-zor sınıfında olduğunu ancak problemin bazı özel durumları için polinomiyal zamanlı algoritmalarla da çözülebileceğini göstermişlerdir. P ve NP kompleks hesaplama teoreminden gelen sınıfları ifade etmektedir. Hesaplama teoremine göre P sınıfında yer alan problemler Polynomial zamanda çözülebilecek problemleri ifade etmek için kullanılmaktadır. Yani problemin zorluğu arttığında çözüm süresi polinomsal olarak ( $n^2$ ,  $n^3$  gibi) artar. Öte yandan, NP sınıfındaki problemlerin çözümü ise NonDeterministic-Polynomial zamanda çözümlenebilir. Problem karmaşıklıkça çözüm süresi üssel biçimde ( $2^n$ ,  $3^n$  gibi) artmaktadır. (Dror ve ark. 1987) yaptıkları çalışmada belirtilen özel durumlar; bütün alt hiyerarşilerin birbirleriyle bağlantılı olduğu ve öncelik ilişkilerinin lineer olduğu durumlardır. Geliştirdikleri algoritma bu bahsedilen özel durumların gerçekleşmemesi halinde sonuç vermemektedir. Lemieux ve Campagna, (1984); Alfa ve Liu, (1988); Krishnamurthi ve Damodaran, (1998) yaptıkları çalışmalarda HÇPP'nin çözümüne yönelik sezgisel algoritmalar geliştirmişlerdir. Alfa ve Liu, (1988) yönlü hiyerarşik bir şebekede daha iyi çözümler veren bir yöntem sunmuşlardır. Ayrıca yaptıkları çalışmada, birbirleriyle bağlantılı olmayan hiyerarşik sınıfları birleştirmek için bağlantısı olmayan hiyerarşik şebekeden yol seçen bir sezgisel yöntem geliştirmişlerdir. Birbirleriyle bağlantısı olmayan alt şebekeleri birleştiren farklı bir sezgisel metod Damodaran (1997) tarafından sunulmuş olup geliştirilen sezgiselin çözüm performansının daha önceden Alfa ve Liu (1988) tarafından aynı amaç için geliştirilen sezgiselden daha iyi performans sergilediğini göstermiştir.

HÇPP için kesin çözüm veren algoritma ilk kez Ghiani ve Improva (2000) tarafından oluşturulmuştur. Birtakım varsayımlar altında geliştirdikleri algoritma



ile önceden geliştirilen yöntemlerden daha kısa süre bilgisayar zamanında çözüme erişilmiştir. Cabral ve ark. (2004) HÇPP'yi, kırsal postacı problemine dönüştürecek bir yöntem önermişlerdir. Öncelik ilişkilerinin lineer olarak ele alındığı problemin çözümü için dal-kesme algoritmasını kullanmışlardır. Korteweg ve Volgenant (2006) öncelik derecelerine göre sınıflandırılmış şebekelerde, öncelik sırasına göre minimum maliyetli rotayı bulan farklı bir algoritma ortaya koymuşlardır. Algoritma ile ilk olarak, en yüksek öncelikli alt şebekenin minimum rotası bulunur. Öncelik sırası göz ardı edilmeksizin her bir alt şebekenin ayrı ayrı minimum maliyetli rotalarının hesaplanmasıyla işlem tamamlanır. Genelde ÇPP'den elde edilen optimum tur çözümü, HÇPP'nin alt sınırı kabul edilmektedir. Damodaran ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, ÇPP'nin çözümleri ile karşılaştırıldığında HÇPP için daha iyi alt sınır değerleri veren bir sezgisel yöntem geliştirmişlerdir. Bu değerlerle kesin arama algoritmaları (dal-sınır gibi) kullanılarak daha kısa zamanda optimum çözüme ulaşıldığını göstermişlerdir. Aynı zamanda geliştirilen sezgisel ile çeşitli problem boyutları ele alınmış ve önceki çalışmalardan daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sayata ve Desai (2015) yaptıkları çalışmada, Kruskal algoritmasına dayalı minimum yayılan ağaç yaklaşımı kullanarak HÇPP için çözümler elde etmişlerdir.

HÇPP gerçek hayat uygulamalarında oldukça sıklıkla karşımıza çıkmasına rağmen, literatürde sınırlı sayıda çalışma vardır. Yolların önceliklerinin dikkate alındığı durumlardan biri ise karayolları bakım çalışmalarının yapılmasıdır. Türkiye'de kentler arası yol bakım çalışmaları karayolları bölge müdürlükleri tarafından yapılmaktadır. Yol bakım çalışmaları

için kullanılan farklı özelliklerde çeşitli araçlar bulunmaktadır. Bu araçlardan bir kısmı belirli bölgeleri günlük, haftalık veya aylık periyodik bakımlar yaparken, yılda sadece bir veya iki kere tüm yol ağını dolaşarak kontrol etmek üzere bakım çalışmalarını yapan araçlar da bulunmaktadır. Her bir bakım aracının sorumlu ve bağlı olduğu bir bölge müdürlüğü olmasına rağmen araçların rotaları tamamen sürücünün deneyim ve tecrübesine bağlıdır. Ayrıca yolların bakım işlemleri yapılırken yolların öncelik türüne göre yapılması da ayrı bir önem taşımaktadır. Şöyle ki otoyollar, devlet ve il yolları gibi ana yolların bakım çalışmalarının ilk öncelikli olarak yapılması trafiğin düzenli ve güvenli bir şekilde sürekliliğinin sağlanması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, HÇPP yaklaşımı kullanılarak Karayolları 12. Bölge Müdürlüğü görev alanındaki yolların bakım işlemlerinin en az maliyetle gerçekleştirilmesi için optimum rotaların bulunması amaçlanmıştır. Ele alınan karayolu ağ şebekesi büyük boyutlu olduğundan çözüm için sezgisel bir algoritma geliştirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Hiyerarşik Çinli Postacı Problemi

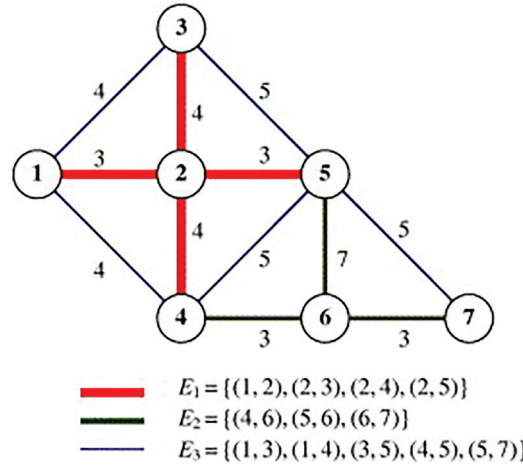
Bir hiyerarşik şebeke, farklı öncelik seviyelerine ait ayrıtlardan (yollardan) oluşmaktadır.  $G=(V,E)$  şebekesi ele alındığında,  $V$ , düğümler kümesini,  $E$  ise yönsüz ayrıtlar (yollar) kümesini temsil etmektedir. Hiyerarşik bir şebeke,  $k$  tane farklı alt-şebekelere bölünür ve her bir alt şebeke bir hiyerarşik seviyeyi temsil eder. Bir hiyerarşik şebeke gösterimi, aşağıda verilen Eşitlik 1. şeklinde ifade edilir.

$$G = (V,E) = G_1(V_1,E_1) \cup G_2(V_2,E_2) \cup \dots \cup G_k(V_k,E_k) \quad (1)$$

Burada  $G_k$ ,  $k$ . hiyerarşik sınıfa karşılık gelen ayrıtlardan ve düğümlerden oluşan bir alt şebekedir. Eğer bir hiyerarşik şebekede  $p$  seviyesine ait olan yollar ( $E_p$ ),  $q$  seviyesine ait olan yollardan ( $E_q$ ) yüksek öncelikli ise, HÇPP'nin amacı,  $q$  öncelikli yolları

geçmeden önce  $p$  öncelikli yollardaki turu en kısa mesafe ile tamamlamasıdır. Şekil 1'de Korteweg ve Volgenant (2006) tarafından geliştirilen küçük boyutlu bir hiyerarşik şebeke ve her bir hiyerarşik sınıfa ait yollar kümesi verilmiştir.





Şekil 1. Hiyerarşik şebeke örneği

Verilen yönsüz şebeke,  $V=\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\}$  düğümler kümesi ve  $E=\{E_1 \cup E_2 \cup E_3\}$  ayrıtlar kümesinden oluşmaktadır. Korteweg ve Volgenant (2006) yaptıkları çalışmada, optimum tur mesafesi 67 ve optimum tur, 1-2-3-2-4-2-5-6-4-6-7-5-4-1-3-5-2-1 olarak bulmuşlardır. Şuana kadarki çalışmalarda 2 temel varsayım dikkate alınmıştır. Bunlar;

- Hiyerarşik sınıflar içerisindeki tüm yollar birbirleri ile bağlantılıdır.

- Birbirini takip eden her bir hiyerarşik seviye birbiriyle bağlantılıdır.

HÇPP, NP-zor problem sınıfına aittir (Dror ve ark. 1987). Problemin kombinyonel yapısı problem boyutu büyüdükçe en iyi sonuçların elde edilmesini güçleştirmektedir. Sonuç olarak problem boyutu arttıkça elde edilen çözümler alternatifleri de artacağından makul zamanda en iyi çözümlere ulaşmak mümkün olamamaktadır. HÇPP; mektup ve posta dağıtımı, polis devriye araçları ve kar temizleme araçlarının rotalanması, otobüs çizelgelemesi, yol bakım araçlarının rotalanması gibi karşılaşılan pek çok problemin HÇPP'ye uyarlanması ve çözüme gidilmesi gerçek hayat ile örtüşmesi açısından büyük önem arz etmektedir.

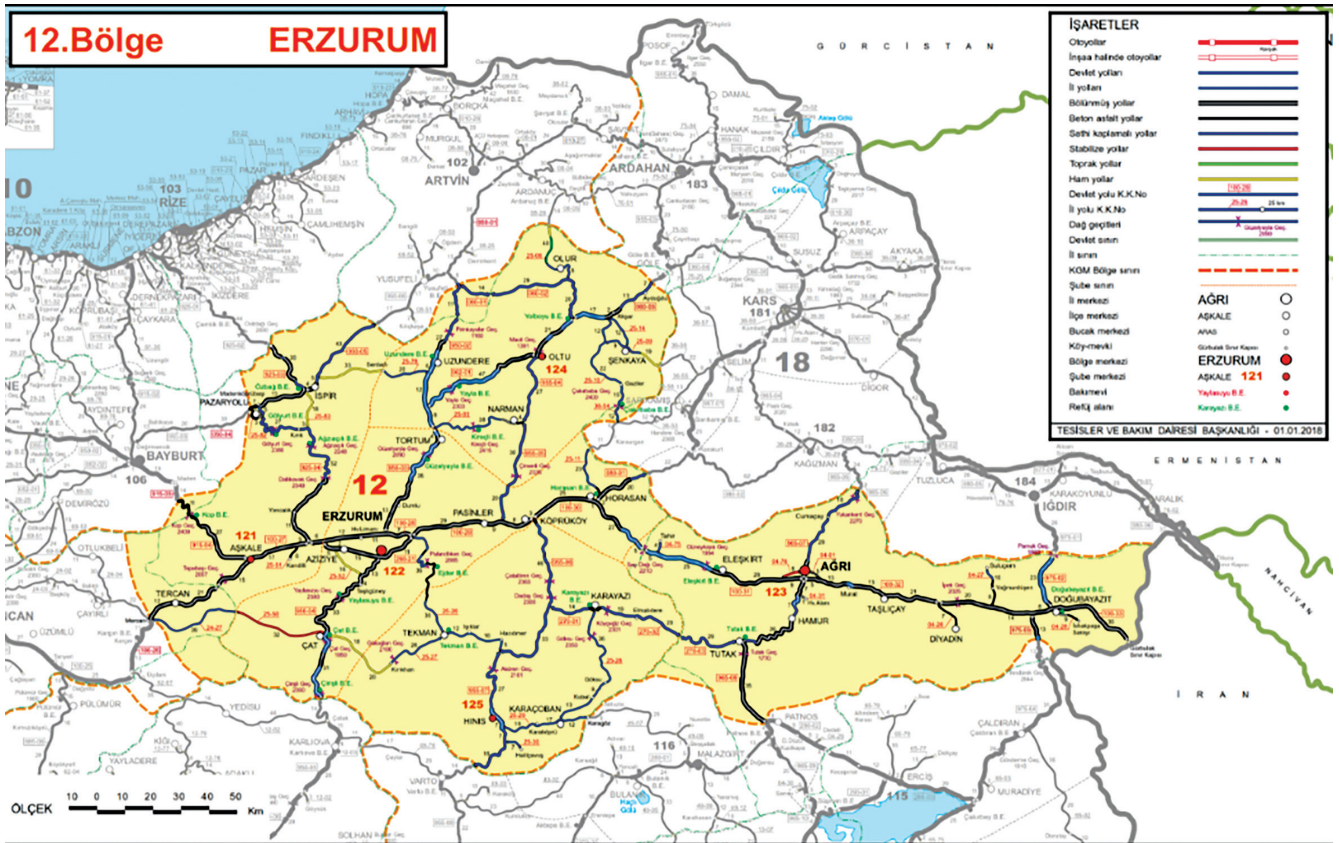
### Problemin Tanımı

Türkiye'de ulaştırma türleri arasında karayolu, yolcu ve yük taşımacılığında açık ara önde olan bir türdür. Karayolları son zamanlarda bölünmüş yollara ağırlık verilmesiyle özellikle doğuda vazgeçilmez olmuştur. Mevcut yollara yapılan bu eklemeler veya yeni yüksek standartlı yollar ile birlikte büyük bir ulaşım ağı meydana gelmiştir. Bu ulaşım ağının büyüklüğünün getirdiği birçok avantajla beraber, hatlarda dolaşan araçların çizelgelemesi, rotalanması, bakımları vs. gibi çeşitli

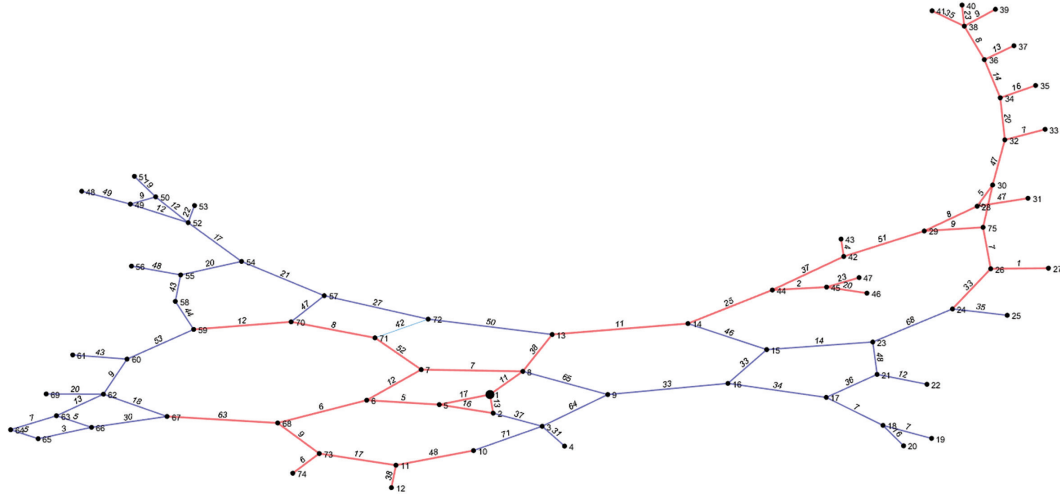
zorlukları da beraberinde gelmiştir.

Türkiye'de ray bakım için kullanılan farklı özelliklerde çeşitli araçlar bulunmaktadır. Yılmaz ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada Türkiye devlet demiryollarında bakım yapan yol ve katener ölçüm aracının rotalanması problemini ele almışlardır. Elde ettikleri sonuç mevcut duruma göre hat üzerinde kat edilen toplam mesafede % 20.76'lık bir iyileştirme sağlamışlardır. Demiryollarında durum böyleyken kullanım oranı daha yüksek olan karayollarında hiç şüphesiz bakım onarım çok önemli bir yer tutmaktadır. Karayollarında periyodik bakımların yanında şikâyet ve meydana gelen kazalar sonrasında da birtakım bakım ve onarımlar yapılmaktadır. Dolayısıyla tüm hattı dolaşmak suretiyle bakım yapan bu araçların optimum rotasının çıkarılması maliyet ve mesafe açısından kritik bir öneme sahiptir. Çünkü büyük boyutlu ve kompleks şebekeler de kısıtlı sayıda aracın bütün şebekeyi dolaşması için yüzlerce veya binlerce alternatif rota oluşturulabilmektedir. Bu çalışmada yol bakım aracı ile tüm hattın dolaşılıp aracın hiyerarşik kısıtlara uygun olarak optimum rotasının bulunması amaçlanmaktadır.

Şekil 2'de Karayolları 12. Bölge Müdürlüğü görev alanının haritası verilmiştir. Ana yollar, yan yollar ve kavşaklardan oluşan bir karayolu ağı göz önüne alındığında,  $G=(V,E)$  genel bir şebekeye dönüştürülebilir. Burada V düğümler kümesini, E ayrıtlar kümesini ifade eder. Problemin HÇPP'ye uyarlanarak çözülebilmesi için Karayolları 12. Bölge Müdürlüğü görev alanındaki yollar Şekil 3'te görüldüğü gibi şebeke halinde gösterilmiştir.  $G(V,E)$  şebekesi,  $G(V,E) = G^1(V,E^1) \cup G^2(V,E^2)$  iki alt şebekeye bölünmüştür. Genel olarak trafiğin yoğun olduğu devlet yolları, il yolları ve bazı ilçe yolları birinci öncelikli, kalan yollar ise ikinci öncelikli olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Karayolları 12. Bölge Müdürlüğü görev alanındaki yolların haritası



Şekil 3. Karayolları 12. Bölge Müdürlüğü görev alanındaki yolların ağ gösterimi

Şekil 3'te görüldüğü üzere yol ağı toplam 75 düğümden oluşmaktadır ve düğümler arası mesafeler kilometre olarak verilmiştir.

Kırmızı hatlar birinci öncelikli yolları, maviler ikinci öncelikli yolları temsil etmektedir. 1 numaralı düğüm, bölge merkezi, Erzurum noktasıdır. Aracın başlangıç noktası 1 numaralı düğüm olup araç turunu

tamamladıktan sonra tekrar başlangıç noktasına dönmektedir. Tüm yollar iki gidiş iki dönüş olmak üzere bölünmüş nitelikte il yollarıdır. Bölünmüş yollara bağlı bazı kısa mesafeli yollar çok önem taşımasına rağmen rota akışını bozmaması açısından birinci öncelikli yollar olarak belirlenmiştir (örneğin 34-35 yolu, 42-43 yolu, 38-39 yolu vb.).

### Sezgisel Algoritma

Çalışmada ele alınan problem büyük boyutlu olduğundan dolayı makul sürede optimum çözüm elde edilememiştir. Bu nedenle, sonuçlara kabul edilebilir çözümler ile daha hızlı ulaşılması açısından sezgisel bir algoritma geliştirilmiştir.

Geliştirilen algoritma, klasik sezgisel yöntemlerden biri olan En Yakın Komşu Arama Sezgiseli(EYKAS) tabanlı bir algoritmadır. EYKAS ilk olarak Clark ve Evans (1954) tarafından geliştirilmiş ve halen günümüzde yoğun bir şekilde rotalama amacıyla kullanılmakta olan bir algoritmadır. Bu çalışmada, EYKAS mevcut çalışma alanı ve veri şartları dikkate alınarak HÇPP'ye yeniden uyarlanmıştır. Başlangıç düğümünden yola çıkan araç, hiyerarşiye bağlı kalarak,

kendisine en kısa mesafeli noktaları ziyaret ederek turu tamamlamaktadır.

Matlab programlama dili kullanılarak geliştirilen algoritmanın adımları Algoritma 1'de, yönteme ilişkin akış diyagramı da Şekil 4'te verilmiştir. Geliştirilen algoritmada, tanımlı olan bir başlangıç noktasından tura başlayan araç, ilk olarak 1. hiyerarşideki tüm yol ağı kümesini kendisine en yakın noktaları takip ederek tamamlamaktadır.

Daha sonra, 1. hiyerarşi ile 2. hiyerarşiye ait ortak bir noktadan, sonraki hiyerarşik yol ağına geçilmekte ve bu ağıdaki tüm yollar da en kısa mesafeli noktaları ziyaret ederek taranmaktadır. Tüm hiyerarşilere ait ağ üzerinde ziyaret edilmemiş yol kalmadığında araç, bulunulan noktadan başlangıç noktasına dönmektedir.

#### Algoritma 1. Geliştirilen sezgisel algoritma adımları

$i, j \in V$

$E_h = h$ . hiyerarşik sınıfa ait yollar kümesi,  $h=1, 2, \dots, H$ .

$h=1$ .

$R^h = \text{rota}$ , ( $R^h(1) = 1$ , başlangıç noktası)

##### Adım 1

**For**  $t = 2$  : tahmini rota uzunluğu

$S \leftarrow R^h(t-1)$  düğümünden gidilebilecek tüm yollar kümesi,  $\forall (i,j) \in E_h, h=1, \dots, h$ .  
 $i = R^h(t-1)$ .

$HS \leftarrow R^h(t-1)$  düğümünden gidilebilecek, daha önce hiç geçilmemiş yollar kümesi,  
 $\forall (i,j) \in E_h, HS \subseteq E_h, h=1, \dots, h. i = R^h(t-1)$ .

**if**  $HS \neq []$

$c(i,j)$  hesapla,  $\forall (i,j) \in HS$  için  $\min(i,j)$  belirle,

$R^h(t) \leftarrow j$  düğümünü ata

**elseif**  $HS = \emptyset$

$Hic\_Alt = []$ , dizi setini oluştur. Zira  $HS = \emptyset$  olduğu için  $S$  dizisinden atama yapılır. Ancak  $S$  dizisindeki yollardan daha önceden geçildiği için atama random yerine şu şekilde yapılır.  $\forall (i,j) \in S$  dizisindeki her  $j$ . elemanın bağlantılı olduğu diğer yollara bakılır. Bu yollar arasından daha önceden hiç geçilmemiş  $h$ . hiyerarşik sınıfa ait yollar varsa, bu yollar  $Hic\_Alt$  dizi setine dahil edilir. Dolayısıyla, mevcut düğümünden gidilecek düğüm belirlenirken, gidilecek düğümün de bağlantılarına ve daha önceden geçilip geçilmediğine bakılarak karar verilir.

**if**  $Hic\_Alt \neq []$

$R^h(t) \leftarrow a$  düğümünü random ata,  $(R^h(t-1), a) \in S, (a,j) \in Hic\_Alt$ .

**elseif**  $Hic\_Alt = \emptyset$

$R^h(t) \leftarrow$  en çok yol bağlantısı olan  $a$  düğümünü ata,  $(R^h(t-1), a) \in S, a \in V$ .

**end**

**end**

Kontrol

**if**  $\forall (i,j) \in E_h$  yolundan geçildiyse,  
döngüden çık.

$R^{bağlantı} \leftarrow$  dizi setini oluştur. Oluşturulan  $R^h$  rota dizisinin son elemanından  $(h+1)$ . hiyerarşik yol ile bağlantılı en yakın noktaya git.

$h \leftarrow h+1$ ,

$R^h \leftarrow$  yeni rota dizisi oluşturmak için Adım 1' e dön.

$R^h(1) = R^{bağlantı}$  dizi setinin en son elemanı

**elseif**  $\forall (i,j) \in E_h$  yolundan geçilmediyse

$R^h$  rota dizi setini oluşturma işlemine devam et.

**end**

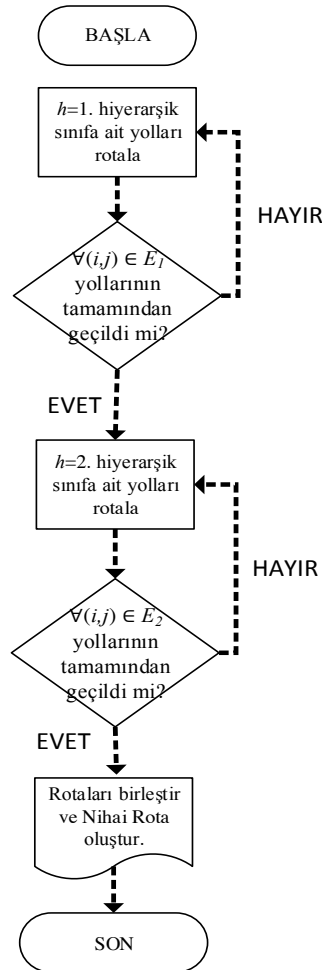
**end**

Adım 2.  $h=1,2,\dots,H$  için tüm  $R^h$  rotalarını birleştir.  $R^B = \{R^1 \cup R^{bağlantı} \cup R^2 \cup \dots \cup R^H\}$

Adım 3.  $j_{son} \hat{I}R^B$  bitiş düğümünden başlangıç noktasına dijkstra ile dön.

$R^{son} = \text{dijkstra}(j_{son}, I)$

Adım 4.  $R = R^B \cup R^{son}$



Şekil 4. Sezgisel algoritma akış diyagramı

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Karayolları 12. Bölge Müdürlüğü görev alanındaki yolların bakım çalışmaları için mevcut durum incelenerek en iyi/en iyiye yakın rotayı bulmayı amaçlayan bir sezgisel algoritma önerilmiştir. Önerilen algoritma ile ele alınan yol hatlarının bakımında kat edilen toplam mesafenin minimize edilmesi amaçlanmıştır. Problem çözümünde Matlab

2016a programı, Intel i7 3.40 GHz işlemci 8 GB belleğe sahip bilgisayar kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir.

Algoritma 500 döngü için çalıştırılarak elde edilen en iyi araç rotası ve kat ettiği mesafe Çizelge 1'de verilmiştir. Aracın ilk hareket noktası 1 numaralı düğüm olup turu tamamlayan araç tekrar başlangıç noktasına geri dönmektedir.

Çizelge 1. Sezgisel algoritma ile bulunan yerel en iyi rota

Hiyerarşi no	$R^h$	Yerel en iyi	Kat edilen toplam mesafe (km)
$h=1$	$R^1$	1-8-7-6-5-2-1-5-6-68-73-74-73-11-12-11-10-11-73-68-67-68-6-7-71-70-59-70-71-7-8-13-14-44-45-46-45-47-45-44-42-43-42-29-28-31-28-30-32-33-32-34-36-38-39-38-40-38-41-38-36-37-36-34-35-34-32-30-75-29-75-26-27-26-24	1439
<i>bağlantı</i>	$R^{bağlantı}$	-	-
$h=2$	$R^2$	24-25-24-23-15-14-15-16-9-8-9-3-2-3-4-3-10-3-9-16-17-18-19-18-20-18-17-21-22-21-23-15-14-13-72-71-72-57-70-57-54-52-53-52-49-48-49-50-51-50-52-54-55-56-55-58-59-60-61-60-62-69-62-63-66-65-64-63-66-67-62	2152
<i>dönüş</i>	$R^{dönüş}$	62-67-68-6-5-1.	109
Toplam Rota = $\{R^1 \cup R^{bağlantı} \cup R^2 \cup R^{dönüş}\}$			3700

Çizelge 1'de görüldüğü üzere sunulan  $R^1$  rotası 1 numaralı düğümden başlayıp sadece 1. hiyerarşik yolları ziyaret etmektedir. Toplam kat ettiği mesafe 1439 km'dir. 1. hiyerarşik yolların tamamından geçildikten sonra,  $R^1$  rotasının 24 numaralı en son düğümü 2. hiyerarşik yol ile bağlantılı olduğu için  $R^{bağlantı}$  rotasına gerek kalmamıştır. 24 numaralı düğümden itibaren tüm 2. hiyerarşik yolların geçildiği  $R^2$  rotasında kat edilen toplam mesafe ise 2152 km'dir.  $h$ . hiyerarşik yoldan geçilirken;  $(h-1)$ ,  $(h-2)$ , ... , 1. hiyerarşik yollardan geçilmeme şartı yoktur. Dolayısıyla  $R^2$  rotasında turu tamamlayabilmek için zaman zaman 1. hiyerarşik yollardan da geçildiği görülmektedir. Tüm yollardan geçilerek turun tamamlandığı 62 numaralı düğümden 1 numaralı başlangıç düğümüne en kısa mesafede geri dönüş yapılır. Böylece aracın hiyerarşik kısıtlar altında genel rotası  $R = \{R^1 \cup R^{bağlantı} \cup R^2 \cup R^{dönüş}\}$  şeklinde sağlanır. Toplam kat edilen mesafe 3700 km'dir.

Yapılan rotalama çalışması ile aracın yollardaki gereksiz tekrarlarından kaçınılmıştır. Ayrıca, yolların

hiyerarşisi ile gerçek hayatta daha sık kullanılan, trafiğin yoğun olduğu alanlardaki bakım işleminin önce yapılması sağlanmıştır. Bu durum; güvenli ve etkin bir ulaşım sistemi için önemli bir yaklaşımdır.

## SONUÇ

Rotalama birçok üretim ve servis sektöründe olduğu kadar ulaşım sektöründe de önemli bir karar verme sürecidir. Yerel yönetimler ve karar vericiler tarafından bu işlemler için her yıl büyük bir bütçe ayrılmaktadır. Bunun yanında hatalı planlamalar yüzünden bu bütçeler israf olmaktadır. Bu anlamda bu konuda yapılan çalışmalar çok büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, Karayolları 12. Bölge Müdürlüğü görev alanında bulunan yollarda kullanılan bir bakım aracının yönsüz yollar üzerinde en kısa uzunluktaki rotasının belirlenmesi ele alınmıştır. Ele alınan problem ayrıt rotalama problemlerinden biri olan Hiyerarşik



Çinli Postacı Problemi yöntemiyle çözülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre pratikteki uygulamada aracın şebekeyi tamamlaması için birçok kez tekrar ettiği yollar bulunan yerel optimum rotada en kısa mesafede turun tamamlanması sağlanmıştır.

Bu çalışma bu yönüyle daha sonra yapılacak çalışmalara yol gösterici nitelikte olacaktır. Bakım aracının birden fazla olması, aracın belirli kapasiteye sahip olması veya rotalamanın zaman-bağımlı kısıtları

altında yapılması gibi varsayımlar altında problemin tekrardan ele alınarak çözüm yolları araştırılabilir. Daha önceden bahsedildiği gibi problem yapısı büyük boyutlu olup kompleks bir yapıya sahip olduğundan binlerce alternatif rota içerisinde en iyi/ en iyiye yakın rotanın bulunması zorluk teşkil edecektir. Bu nedenle, şebeke yapısı daha büyük daha karmaşık sistemler için uygun çözümler üreten diğer sezgisel/meta-sezgisel yöntemler geliştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Alfa AS, Liu DQ, 1988. Postman routing problem in a hierarchical network. *Engineering Optimization*, 14: 127-138.
- Ahuja RK, Magnanti TL, Orlin JB, 1993. *Network Flows: Theory, Algorithms and Applications*. Prentice Hall: New Jersey.
- Cabral EA, Gendreau M, Ghiani G, Laporte G, 2004. Solving the hierarchical Chinese postman problem as a rural postman problem. *European Journal of Operational Research*, 155 (2): 44-50.
- Clark PJ, Evans FC, 1954. Distance to Nearest Neighbor as a Measure of Spatial Relationships in Populations, 35 (4): 445-453.
- Damodaran P, 1997. A methodology for dynamic planning of road service during a snow fall, Northern Illinois University, DeKalb, IL, M.S. Thesis.
- Damodaran P, Krishnamurthi M, Srihari K, 2008. Lower Bounds For Hierarchical Chinese Postman Problem. *International Journal of Industrial Engineering*, 15 (1): 36-44.
- Dror M, Stern H, Trudeau P, 1987. Postman tour on a graph with precedence relation on arcs. *Networks*, 17: 283-294.
- Emel GG, Taşkın Ç, Dinç E, 2003. Yönsüz Çinli Postacı Problemi: Polis Devriye Araçları İçin Bir Uygulama. *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 3 (1): 121-140.
- Ghiani G, Improta G, 2000. An algorithm for the hierarchical Chinese postman problem. *Operations Research Letters*, 26: 27-32.
- Krishnamurthi M, Damodaran P, 1998. A modified postman tour heuristic for efficient snow removal planning. *Proceedings of 7th Industrial Engineering Research Conference, Banff, Canada*.
- Korteweg P, Volgenant T, 2006. On the Hierarchical Chinese Postman Problem with Linear Ordered Classes. *European Journal of Operational Research*, 169: 41-52.
- Kwan MK, 1962. Chinese Postman Problem, *Graphic Programming Using Odd or Even Points*, *Chinese Math.*, 1: 273-277.
- Lemieux PF, Campagna L, 1984. The snow ploughing problem solved by a graph theory algorithm. *Civil Engineering Systems*, 1: 337-341.
- Sayata UB, Desai NP, 2015. An Algorithm for Hierarchical Chinese Postman Problem Using Minimum Spanning Tree Approach Based on Kruskal's Algorithm. *2015 IEEE International Advance Computing Conference*, June 12-13, pp: 222-227.
- Thimbleby H, 2002. *Explaining Code For Publication, Software-Practice & Experience*.
- Yılmaz M, Kayacı Çodur M, Yılmaz H, 2017. Chinese Postman Problem Approach for a Large-scale Conventional Rail Network in Turkey. *Tehnicky Vjesnik-Technical Gazette*, 5: 1471-1477.



## An Investigation About the Factors Influence on the Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer Measurement Results\*

Nuray ÜST<sup>1</sup>, Burcu AKÇA<sup>2</sup>, Salih Zeki ERZENEÖĞLU<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this study, in the product waste after treatment of boron the different masses, cellulose ratios and different scanning surface areas effect on analysis results and the effect of press pressing on the analysis results in the potassium nitrate (KNO<sub>3</sub>) samples were investigated. The aim of our work is determined the different masses, cellulose ratios, press pressing, and different scanning surface areas effect on the analysis results by using the Wavelength Differential X-Ray Fluorescence Spectrometer (WDXRFS).

**Keywords:** Analysis, boron, wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer.

## Dalgaboyu Ayrımlı X-Işını Floresans Spektrometre Ölçüm Sonuçları Üzerine Etki Eden Faktörler Hakkında Bir İnceleme

**ÖZET:** Bu çalışmada borun işlenmesinden sonraki ürün atığında, farklı kütleler, selüloz oranları ve farklı tarama yüzey alanlarının analiz sonuçları üzerine etkisi ve potasyum nitrat (KNO<sub>3</sub>) numunesinde pres basıncının analiz sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Çalışmamızın amacı farklı kütleler, selüloz oranları, pres basıncı ve farklı tarama yüzey alanlarının analiz sonuçları üzerine etkisini Dalgaboyu Ayrımlı X-Işını Floresans Spektrometre (WDXRFS) kullanarak belirlemektir.

**Anahtar Kelimeler:** Analiz, bor, dalgaboyu ayrımlı x-ışını floresans spektrometre.

<sup>1</sup> Nuray ÜST (0000-0003-0760-5195), Salih Zeki ERZENEÖĞLU (0000-0002-0890-6099), Atatürk University, Faculty of Sciences, Department of Physics, Erzurum, Turkey

<sup>2</sup> Burcu AKÇA (0000-0003-2399-5971), Ardahan University, Faculty of Engineering, Computer Engineering, Ardahan, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Burcu AKÇA, burcuakca@ardahan.edu.tr

\* Bu çalışma Nuray ÜST'ün Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

## INTRODUCTION

Investigation of severities of X-ray lines for different elements is an important task in atomic, molecular and radiation physics, geological and medical research, the qualitative and quantitative analysis in other fields. So, It is necessary the accurate measurements of these lines. Factors that influence measurements such as the sample preparation process, the effect of the counting system and environmental conditions are important. The sample preparation process is an important step in the chemical analysis process. The sample preparation process is an important step in the chemical analysis process. Analysis of atomic spectroscopic procedures practically always necessitates a simple or more complex preparation process of the samples. This step is the most critical part of the analysis due to an error in this step affects all measurement results (Hoening and Kersabiac, 1996; Cal-Prieta et al., 2002; Oliveira, 2003). However, if one examines the literature one often finds that details on how a sample was prepared are often omitted for most analytical methods of analysis (Buhrke, 1998).

In the literature, a variety of experimental data relevant to the qualitative and quantitative analysis of different samples available. Multi-element analyses of plants have been studied by using WDXRFS. However, the multi-element composition of plant samples has been analyzed by using x-ray fluorescence spectrometry (Garivait et al., 1997). A simple and cheap procedure has been described for simultaneous determination of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn contents in water by means of WDXRFS after preconcentration (Yamini et al., 2009). A comparative study on the elemental composition of various hazelnut (*Corylus avellana* L.) samples has been conducted by using a sensitive procedure, WDXRF (Akbaba et al. 2011). A method has been developed for quantitative measurement of the elemental composition of particulate matter (PM) in seawater. This procedure is based on the use of WDXRF analyzing PM harvested on various filter types (Paulino et al., 2013). Concentrations of trace mineral nutrients such as Cu, Fe, and Zn have been analyzed by WDXRF in eight different infant

milk powders (Fernandes et al., 2015). Elemental analysis of different soil and geological samples have been determined by using WDXRF (Kubala et al., 2015). WDXRF has been used for quantitative and qualitative analysis of the elemental composition of cosmetic products (McWilliams et al., 2015). Enamel and dentine in human, bovine, porcine and ovine teeth have been determined by using WDXRF. The chemical compositions of these samples have been compared by using WDXRF technique (Teruel et al., 2015). The rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines have been determined by using WDXRFS (Smolinski et al., 2016). It is seen that there are few studies on the factors affecting the WDXRF measurement results in the literature review. The goal of this work completes this deficiency of the literature and other studies create basis.

## MATERIAL AND METHOD

### Preparation of sample

Firstly, samples milled to ensure homogeneity about 10 min. After, these samples are mixed at 2 min by SPEX mixer. The powder samples were compressed using 7-10 tons pressure manual hydraulic press. The pellets were prepared for product waste after treatment of boron (100, 150, 200, 250, 300, and 350 mg mass) and KNO<sub>3</sub> (150, 200, 250, 300, 350, 400, and 450 mg mass). However, product waste after treatment of boron (200 mg mass) was added different ratios of cellulose.

### Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer

The element concentrations were detected by using WDXRFS of ZSX 1000 of Rigaku firm. Elements, in a wide range, from Be to U, can be analyzed in a variety of sample types and in the concentration range from 100% down to the sub-ppm-level. This system has the ability to analyze the energy range 0.1-5.9 keV. Additionally, it is the counting time 10-4000 s, counting rate  $5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  and the detection limits in 1000 second around (ng, mg, g<sup>-1</sup>). The schematically arrangement of the WDXRFS used in this study is shown in Figure 1.

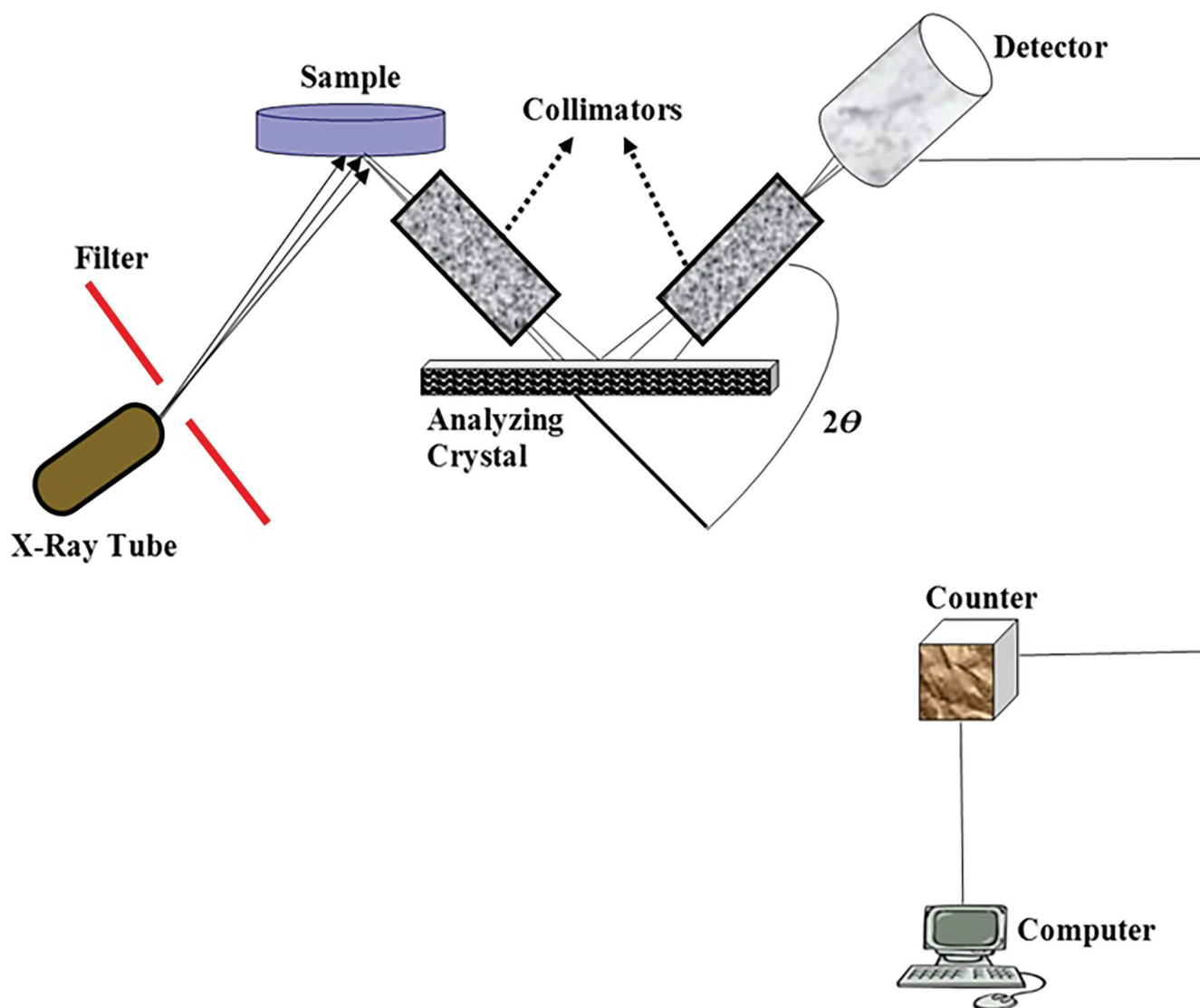


Figure 1. The schematically arrangement of the WDXRFs

## RESULTS AND DISCUSSION

In present work, we examined the factors such as pressure, mass, the ratio cellulose, scanning surface areas and press pressing for two samples that influence on element concentration and measurement results with WDXRFs. Results of measurement are given with

tables. Firstly, the effect of some factors were examined for product waste after treatment of boron. The effect on elements concentrations of cellulose ratio (0%, 1%, 2%, and 4%) are given Table 1 for product waste after treatment of boron (200 g mass).



**Table 1.** The concentration of elements ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) for product waste after treatment of boron (200 mg)

Elements	concentration of elements			
	0%	1%	2%	4%
C	-	-	-	27.1034
O	-	-	-	54.4528
Na	0.2413	0.2018	0.2382	0.0593
Mg	4.3217	4.2056	4.3739	1.0925
Al	22.0294	22.0998	22.1337	5.1824
Si	55.6585	56.0096	55.6860	10.2001
P	0.2630	0.2530	0.2570	0.0362
S	0.6809	0.5723	0.5810	0.0733
Cl	0.0236	0.0453	-	-
K	3.7291	3.6841	3.6062	0.4459
Ca	3.9753	3.8197	3.8583	0.4626
Ti	0.7079	0.6721	0.6972	0.0795
Cr	0.0896	0.1099	0.1112	0.0110
Mn	0.1128	0.1075	0.2431	0.0090
Fe	7.9132	7.9258	7.9823	0.7688
Ni	0.1838	0.1696	0.1636	0.0149
Cu	-	0.0114	-	0.0011
Zn	0.0180	0.0154	0.0109	0.0014
As	0.0122	-	0.0114	0.0010
Rb	0.0098	0.0078	0.0084	0.0008
Sr	0.0274	0.0245	0.0248	0.0022
Zr	0.0124	0.0138	0.0128	0.0020
Pb	-	0.0508	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0.0205	1.0115	1.0201	1.0399

Table 1. it is clearly seen that the concentrations of elements remarkable change was not observed in 0%, 1%, and %2 cellulose ratios. Contrary to it, generally, concentrations of elements decreased for 4% cellulose ratio. However, the concentrations of elements are different in 0% cellulose ratio. This difference is not most remarkable but most important. The cellulose is

enough to be able to pellet the sample. If it is obligatory to added cellulose in the sample, several measurements should be taken at different cellulose rates. The effect on elements concentration of sample mass is listed Table 2 for product waste after treatment of boron (100, 150, 200, 250, 300, and 350 mg mass).

**Table 2.** The concentration of elements ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) for product waste after treatment of boron

	100 mg	150 mg	200 mg	250 mg	300 mg	350 mg
Elements	concentration of elements					
B	6.2957	5.7523	6.7252	5.6109	5.5878	5.2678
C	7.4472	7.3033	7.9632	6.5790	6.8678	6.5742
O	51.5784	52.7228	54.9034	53.2170	52.3066	52.4457
Na	0.0875	0.1138	0.1432	0.0810	0.1749	0.1060
Mg	3.5934	3.6945	3.4375	3.6489	3.7002	3.9557
Al	2.2990	2.0833	1.8632	1.9738	2.0312	2.1246
Si	7.8315	7.8214	7.1094	7.9187	7.9647	8.2221
P	0.0360	0.0348	0.0333	0.0370	0.0352	0.0355
S	0.3412	0.3395	0.3079	0.3413	0.4364	0.3489
K	0.8101	0.8059	0.7115	0.8163	0.8439	0.8256
Ca	18.8992	18.7513	16.1401	18.9541	19.2106	19.2513
Ti	0.0755	0.0774	0.0532	0.0514	0.0533	0.0599
Mn	0.0257	0.0151	0.0174	0.0274	0.0249	0.0230
Fe	0.5459	0.3363	0.0455	0.5774	0.6033	0.6091
Ni	0.0049	0.0072	-	0.0063	0.0054	-
Zn	-	-	0.0144	-	-	-
As	0.0044	0.0058	0.0036	0.0057	0.0062	0.0043
Rb	0.0026	0.0035	0.0030	0.0033	0.0052	0.0036
Sr	0.1082	0.1187	0.1027	0.1339	0.0032	0.1427
Pd	0.0135	-	0.0124	0.0167	0.1393	-

As seen in Table 2, in the concentrations of elements remarkable change was not observed for product waste after treatment of boron (100, 150, 200, 250, 300, and 350 mg mass). The reason is that during the WDXRFS measurements often the of the surface of the samples are scanned. Besides it was observed that the samples with 100 and 150 mg masses had surface cracking and color change during the analysis. The effect on

element concentrations of scanning the surface area of the sample (3 mm, 10 mm, and mylar-coated 10 mm sample diameter) shown in Table 3 for product waste after treatment of boron (100 mg mass).

In this section, 13 mm diameter tablet samples were prepared and 3 mm and 10 mm diameter scanning surface were selected from the measuring system for these samples.

**Table 3.** The concentration of elements ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) for different scanning the surface area of product waste after boron treatment

Elements	3 mm diameter	10 mm diameter	10 mm diameter (mylar-coated)
	concentration of elements		
B	6.8301	7.9688	-
C	6.5684	8.2438	58.3642
O	54.1133	52.7855	30.6848
Na	-	0.0993	-
Mg	3.3018	3.5506	0.3405
Al	1.8532	1.9959	0.3846
Si	7.4678	7.3057	1.9278
P	0.0256	0.0314	0.0115
S	0.2875	0.2931	0.1033
K	0.7709	0.7224	0.3250
Ca	17.9751	16.3551	7.5675
Ti	-	0.0620	0.0191
Mn	0.0269	0.0172	0.0072
Fe	0.6503	0.4677	0.2157
Ni	0.0081	0.0056	0.0018
As	0.0064	0.0033	0.0011
Sr	0.1044	0.0843	0.0413
Pd	0.0102	0.0085	0.0048

It is observed from Table 3, generally, that concentrations of element decreased to 10 mm diameter (mylar-coated). The concentrations of elements remarkable change weren't observed for 3 mm and 10 mm diameter.

Secondly, the effect of press pressure is examined for  $\text{KNO}_3$ . The effect on element concentrations of 7-ton press pressure and 10-ton press pressure is listed Table 4 and 5 for  $\text{KNO}_3$  (13 mm diameter, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, and 450 mg mass).

**Table 4.** The concentration of elements ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) for 7-ton press pressure applied to  $\text{KNO}_3$ 

Elements	150 mg	200 mg	250 mg	300 mg	350 mg	400 mg	450 mg
	concentration of elements						
B	-	-	-	-	1.7866	-	-
N	11.7812	10.7023	10.9700	12.9230	11.1117	9.9762	-
O	41.5156	42.0656	42.3220	42.1239	42.3418	42.6402	42.5300
Na	0.1512	0.1437	0.1229	0.0784	0.0631	0.1156	0.1085
Si	-	0.0167	-	-	-	-	-
P	-	-	0.0020	-	-	-	-
S	-	0.0046	-	-	-	-	-
K	46.5319	47.0670	46.5607	44.8533	44.6968	47.2174	57.3274
Pd	0.0200	-	0.0223	0.0214	-	0.0284	0.0341

**Table 5.** The concentration of elements ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) for 10-ton press pressure applied to  $\text{KNO}_3$ 

Elements	concentration of elements						
	150 mg	200 mg	250 mg	300 mg	350 mg	400 mg	450 mg
B	-	-	-	-	0.7396	-	-
N	-	8.1262	8.0281	-	6.6912	-	7.0903
O	27.9042	27.7428	28.8248	30.4128	28.7657	29.0299	27.6109
Na	0.1179	0.1120	0.1199	0.0709	0.0757	0.1218	0.1580
Mg	0.0232	0.0174	-	0.0175	-	-	-
Al	0.0101	-	0.0081	-	-	-	-
Si	0.0301	0.0190	0.0230	0.0189	-	-	-
S	0.0044	0.0050	0.0030	-	-	-	0.0027
Cl	-	0.0205	-	0.0181	-	-	-
K	71.9101	63.9572	61.9222	68.1632	62.6672	69.3746	64.1925
Cu	-	-	-	-	-	0.0362	-
Pd	-	-	1.0709	1.2691	1.0616	1.4375	0.9457

In Tables 4. and 5, the concentrations of element significant change was observed. The elemental concentrations have a relative change of 7 and 10 tons' pressure. Also, when pressure increases from 7 to 10 tons, generally, the  $Z > 11$  increased concentrations

of elements and  $Z \leq 11$  decreased concentrations of elements. These results demonstrate the importance of the applied pressure and sample thickness when preparing the sample.

## CONCLUSIONS

As a result, the sample preparation process is an important step in qualitatively and quantitatively analyzed. The experiments and measurements depend mainly upon the mass of the sample, applied pressure, the ratio of cellulose, the effect of scanning the surface area of the sample, instrument operation conditions and the environmental conditions. So, these conditions

should be taken into account in order to good experimental results.

These conditions should be taken into account for future experimental studies. In the future, this work repeatable for EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) or different measurement systems, different samples, different energies, and different experimental factors.

## REFERENCES

- Akbaba U, Şahin Y, Turkez H, 2011. Element content analysis by WDXRF in pistachios grown under organic and conventional farming regimes for human nutrition and healthy. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20: 1655-1660.
- Buhrke, V. E., 1998, Specimen Preparation. *Rigaku Journal*, 16: 3-5.
- Cal-Prieto M.J, Felipe-Sotelo, M, Carlosena, A., Andrade, J.M, López-Mahía, P, Muniategui, S, Prada, D, 2002, Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS): A literature review from 1990 to 2000. *Talanta*, 56: 1-51.
- Fernandes, T A P, Brito, J A A, Goncalves, L M L, 2015, Analysis of Micronutrients and Heavy Metals in Portuguese Infant Milk Powders by WDXRF. *Food Analytical Methods*, 8: 52-57.
- Garivait, S, Quisefit, J.P, Chateaubourg, P, Malingre, G, 1997, Multi-Element Analysis of Plants by WDXRF using Scattered Radiation Correction Method. *X-Ray Spectrometry*, 26: 257-264.
- Hoenig, M, Kersabiec, A.M, 1996, Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51, 1297-1307.

- Kubala-Kukus, A, Banas, D, Braziewicz, J, Dziadowicz, M, Kopec, E, Majewska, U, Mazurek, M, Pajek, M, Sobisz, M, Stabrawa, I, 2015, X-ray spectrometry and X-ray microtomography techniques for soil and geological samples analysis. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 364: 85-92.
- McWilliams, A.C, Martin, A. A, Levine, M. A, Levine, K. E, Felder, L, Young, D. J, Harrington, J. M, 2015, Preparation of Thin Films for Elemental Analysis of Nail Polish by WDXRFS. *Analytical Letters*, 48: 2122-2135.
- Oliveira, E, 2003. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 174-182.
- Paulino, A.I; Haldal, M, Norland, S, Egge, J.K, 2013, Elemental stoichiometry of marine particulate matter measured WDXRFS. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 93:2003-2014.
- Smolinski, A, Stempin, M, Howaniec, N, 2016, Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by WDXRFS. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 116: 63-74.
- Teruel, J.D, Alcolea, A, Hernandez, A, Ruiz, A.J.O, 2015, Comparison of chemical composition of enamel and dentine in human, bovine, porcine and ovine teeth. *Archives of Oral Biology*, 60: 768-775.
- Yamini, Y, Amiri, N, Karimi, M, 2009, Determination of trace elements in natural water using X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with powdered silica gel. *X-Ray Spectrom.*, 38: 474-478.



## Kuru Gıdaların Rengini Muhafaza Etmeye Yönelik Yeni bir Teknik: İndirgen Atmosferik Kurutma

Duried ALWAZEER<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada elma ve kayısı meyveleri; dondurarak (liyofilizasyon), vakumda, fırında ve İndirgen Atmosferik Kurutma [hava, %100 azot ve indirgen gaz içeren bir gaz karışımı (RAD (Mix); %1-4 H<sub>2</sub>, %5 CO<sub>2</sub>, %91-94 N<sub>2</sub>) ile 3 farklı kurutma atmosferinde] olmak üzere farklı şekillerde kurutulmuştur. Kurutulan ürünlerin renk değerleri (L\*, a\*, b\*) ölçülmüş ve karşılaştırılmış, sonuç olarak elmada tazeye en yakın renk değerlerine, ilk sırada liyofilizasyon, ikinci sırada ise RAD (Mix) ile ulaşılmış ve esmerleşmenin en fazla fırın ile kurutulan elmalarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kayısı örneklerinde ise en uygun kurutma yönteminin RAD (Mix) olduğu saptanmıştır. Liyofilizasyon sonrası, L\* değerindeki artış ve b\* değerindeki düşüş sebebiyle kuru kayısıda arzu edilen altın sarı renk elde edilememiştir. En fazla esmerleşme ve renk değişimi vakum kurutmada kurutulan kayısılarda tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kurutma, kayısı, elma, renk, indirgen atmosfer.

## Reducing Atmosphere Drying as a New Technique for the Preservation of the Color of Dried Foods

**ABSTRACT:** In this study, apple and apricot fruits were dried with different drying techniques including Reducing Atmosphere Drying [three different drying media were used: air, 100% nitrogen and a gas mixture containing reducing gas (1-4% H<sub>2</sub>, 5% CO<sub>2</sub>, 91-94% N<sub>2</sub>; RAD (Mix))], lyophilization, vacuum and oven. The color values (L\*, a\*, b\*) of the dried products were measured and compared. Results showed that the closest color values to the fresh apple were observed for lyophilization method in the first row and RAD (Mix) in the second row, and browning phenomenon was occurred mostly in the oven dried apples. It was also determined the best drying method for apricot was for RAD (Mix). Since the increase in the L\* value and decrease in the b\* value after lyophilization, the desired golden color in dried apricot couldn't be obtained in this technique. The most browning and discoloration technique was observed in the apricots dried with the vacuum drying technique.

**Key words:** Drying, apricot, apple, color, reducing atmosphere.

<sup>1</sup> Duried ALWAZEER (0000-0002-2291-1628), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Duried ALWAZEER, alwazeerd@gmail.com

## GİRİŞ

Gıda muhafazası alanında; kurutma, konserveleme, dondurma, tuzlama ve radyasyon uygulaması gibi çok çeşitli muhafaza yöntemleri kullanılmaktadır. Kurutma, bunlar arasında en eski, en ucuz ve en yaygın kullanılan gıda muhafazası metodudur. Tahıllar, et ve ürünleri, meyve, sebze gibi birçok gıda kurutulmuş muhafaza edilebilmektedir (Corrêa et al., 2012). Kurutma, bir dizi değişikliğe sebep olan; ısı ve kütle transferini içeren bir işlemdir (Lutz et al., 2015). Taze gıda ürünlerinin sahip olduğu nem içeriği, tahıllarda %25-35 gibi düşük, bazı meyvelerde ise %90 gibi yüksek düzeylerde geniş bir dağılım gösterdiğinden, kurutmadaki amaç; gıdaların sahip olduğu bu nem içeriğini daha düşük değerlere çekerek, dolayısıyla ortamdaki su aktivitesini (aw) belirli bir değerin altına indirmek suretiyle; ürünü mikrobiyolojik, kimyasal ve enzimatik bozulmalara karşı dayanıklı hale getirmektir (Corrêa et al., 2012; Demiray and Tulek, 2012).

Kurutma; tarım, kimya, ahşap, tekstil, kağıt ve ilaç gibi bir çok farklı endüstride kullanılmakla birlikte gıda endüstrisinde oldukça önemli bir rol oynamaktadır (Colak and Hepbasli, 2009a; Santos and Silva, 2009). Her ne kadar tüm gıda kurutma proseslerinin asıl amacı, gıdanın raf ömrünü uzatmak olsa da; ürününün kütle ve hacmini azaltarak paketleme, taşıma ve depolama maliyetini düşürmek de temel amaçlar arasında yer almaktadır (Santos and Silva, 2009). Bu yüzden kuru gıdaların işleme, paketleme, taşıma ve depolama maliyetinin; konserveleşmiş ve dondurulmuş gıdalarından daha düşük olduğu tespit edilmiştir (O'Neill et al., 1998).

Kuru gıda ürünlerine olan ilgi günümüz yaşam şartlarından dolayı oldukça artmış ve son yıllarda kuru ürün endüstrisi önemli bir konuma yerleşmiştir. Tüketicilerin kuru ürünlere olan talebinin karşılansının yanı sıra; kahvaltılık gevrekler, unlu mamuller, tatlılar ve şekerleme ürünlerinin endüstriyel boyutta hazırlanması amacıyla büyük miktarda kuru meyve üretimi söz konusudur (Vega-Gálvez et al., 2012; Megías-Pérez et al., 2014).

Literatürde teknik olarak 500'den fazla kurutucu çeşidi bildirilmiş olup, bunların yaklaşık 100 çeşidi ticari olarak kullanılmaktadır (Mujumdar and Law, 2010). Bu kapsamda, birçok farklı kurutma prosesi kullanılıyor olmasına rağmen; geleneksel kurutma yöntemleri, kolay işletilebilir ve düşük maliyetli

olduğundan en yaygın olan kurutma yöntemleridir (Megías-Pérez et al., 2014).

Tüketicinin, bir gıda ürünü satın alırken ilk olarak dikkat ettiği ve değerlendirdiği şüphesiz ki gıdanın görsel özellikleridir (Fernandes et al., 2011). Bu bağlamda; renk, gıda maddelerinin görsel açıdan en önemli duyu parametresi olup, tüketicinin kuru ürünü tercihinde oldukça etkilidir (Fernandes et al., 2011; Chong et al., 2013). Gıda üreticileri, ürünlerini daha kaliteli kılmak için, rengin fiziksel etkisini kullanmakta ve birçok araştırma, rengin gıdanın kabulü ve tercihini direkt veya dolaylı olarak etkilediğini göstermektedir (Waliszewski et al., 2000; Ihns et al., 2011). Bu sebeple rengi değişmiş veya bozulmuş bir kuru ürünün tüketici tarafından tercihi söz konusu değildir.

Gıda rengini objektif olarak belirlemek amacıyla tristimulus renk ölçerler geniş çapta kullanılmaktadır. Bu renkölçerler, bir cisimden yansıyan ışığı, insan gözünün algılayıcılarıyla aynı duyarlılığa sahip olan, üç temel renk (kırmızı, yeşil ve mavi) çeşidini kullanarak ölçerler. CIE (Uluslararası Renk Belirleme Komisyonu); Hunter L\* (açıklık, parlaklık), Hunter a\* (kırmızılık-yeşillik) ve Hunter b\* (sarıklık-mavilik), meyve rengini ölçmede kullanılan en popüler renk parametrelerindedir. Ayrıca bu renk parametreleri kullanılarak, C\* (chroma değeri), h\* (hue açısı) ve BI (kahverengileşme indeksi) değerleri de hesaplanarak renk ölçümlerinde kullanılır (Pathare et al., 2013).

Gıda ürünleri kurutma koşullarına duyarlı olduğundan kurutma işlemi bazı olumsuz sonuçları da beraberinde getirmektedir (Corrêa et al., 2012; Vega-Gálvez et al., 2012). Özellikle geleneksel (konvensiyonel) kurutma yöntemleri; genellikle yüksek sıcaklık ve kurutma ortamı olarak hava kullandığından, yüksek kalitede ürün elde edilmesi oldukça güçtür (Sablani, 2006; Santos and Silva, 2009). Meyve ve sebze gibi birçok gıda; su, karbonhidrat, protein ve lipid fraksiyonlarından meydana gelmektedir ve bu bileşikler yüksek ısının uygulandığı kurutma koşullarında kolaylıkla değişip gıda kalitesinde kayıplara sebep olmaktadır (Hawladar et al., 2006). Gıdalarda meydana gelen renk değişimlerinin temel sebebi enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşme (Maillard) reaksiyonlarıdır. Meyve ve sebze gibi gıdalarda bulunan Polifenoloksidaz (PPO) grubu enzimler; gıda parçalandığında veya kesildiğinde kahverengi pigment oluşturmak üzere, fenolik

bileşiklerin oksidasyonunu katalizleyerek enzimatik esmerleşmeye sebep olur (Whitaker and Lee, 1995). Enzimatik esmerleşme ancak oksijen, enzim, bakır ve substrat (fenolik bileşen) olmak üzere dört bileşenin biraraya gelmesi ile gerçekleşir (Langdon, 1987; Hawlader et al., 2006). Fenol bileşenler okside olarak önce o-benzokinonlara ve ardından enzimatik olmayan ikinci aşamada kahverengi pigmentler olan melaninlere dönüşür (Whitaker and Lee, 1995).

Meyve sektöründeki kayıpların %50'den daha fazlasının enzimatik esmerleşme sonucu meydana geldiği tahmin edilmektedir (Holderbaum, 2010). Bu yüzden enzimatik esmerleşmenin önlenmesi bu kapsamda önemli bir yere sahiptir. PPO aktivitesi; enzimin ısı ile inaktivasyonu, substratlardan (oksijen ve fenoller) bir veya her ikisinin uzaklaştırılması, pH'nın 2 veya optimum enzim pH'sının altına düşürülmesi, PPO'yu inhibe eden veya melanin oluşumunu engelleyen bileşiklerin eklenmesi ile önlenmektedir (Whitaker and Lee, 1995). Enzimatik olmayan esmerleşme (Maillard) reaksiyonu ise genellikle glukoz, früktoz, sükröz ve karbonhidratlar gibi yüksek düzeyde indirgen şeker içeren meyvelerde meydana gelir (Chong et al., 2013). Nem miktarı eğer %2'nin altında olursa, esmerleşme tepkimesi gerçekleşmez. Şayet nem miktarı %15-20 arasında olursa Maillard tepkimesi olur. Maillard tepkimesi, hızlı gerçekleşen esmerleşme tepkimesi olup, bu reaksiyonun gerçekleşmesinde şekerlerin aldehit grupları ile proteinlerin amino grupları rol oynamaktadır. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları, kurutma işlemi esnasında ve depolamada ise şartlara göre belirli bir hızla devam eden sürekli olaylardır (Özkan et al., 2003).

Gıda endüstrisinde; sodyum bisülfid, sülfür dioksit gibi kimyasallar ve sitrik, askorbik, malik ve asetik asit gibi organik asitlerin kullanımı ile enzimatik esmerleşme engellenebilmektedir (O'Neill et al., 1998). Sülfür dioksit ve sülfidler; çoğunlukla sodyum sülfat, sodyum bisülfat ve sodyum metabisülfat, uzun yıllardır gıda endüstrisinde fenolazın kimyasal inhibitörleri olarak kullanılmaktadır. Sülfürdioksit, gaz halinde ya da sülfidler, seyreltik sulu çözeltileri olarak uygulanabilmektedir. Buna rağmen, gıda maddelerinde kullanımları hoş olmayan tat ve kokuya sebep olabilmekte ya da gıdanın doğal rengini açabilmektedir. Bunun da ötesinde bu bileşikler, yüksek seviyede toksiktir ve B vitamini üzerine de

olumsuz etki etmektedir. Bu kadar çok olumsuz etkisine rağmen; etkinliği ve düşük maliyeti sebebiyle çok geniş kullanım alanına sahiptir (Wedzicha, 1984). Askorbik asitin (AA) alternatif olarak esmerleşmeyi azalttığına dair birçok çalışma bulunmakla birlikte, bu asitin kendisi de kurutma işlemi esnasında okside olduğundan kuru ürünlerde kullanımı uygun değildir (Hawlader et al., 2006).

Günümüzde koruyucu ve katkı maddesi içeriği minimum düzeyde olan ürünlere talep arttığından; kurutma esnasında gıda maddelerindeki koruyucuların nasıl en aza indirilebileceği üzerinde durulmuş, yüksek kalitede ürün elde edilebilmesinin ekipman ve teknoloji ile ilgili hususlara bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (Hawlader et al., 2006). Daha yüksek kalitede ürün elde etmek amacıyla, liyofilizasyon işlemi en iyi teknik olarak öne sürülse de yüksek işletim maliyeti sebebiyle tercih edilmemektedir (Ramesh et al., 1999). PPO aktivitesini sınırlandırmak amacıyla farklı bir yol olarak; düşük oksijen koşulları altında, inört bir atmosferde uygulanan işlemlerle meyve ve sebze gibi gıdaların besinsel değerlerinin sürdürülebileceği ve oksidatif etkilerin azaltılabileceği belirtilmiştir. Bu kapsamda; ısı pompalı kurutma (HPD) tekniği geliştirilmiş, birçok farklı gıda çeşidinde başarıyla uygulanmıştır (Jangam, 2011). HPD, soğutma ve kurutma sistemleri olmak üzere; iki alt sistemden meydana gelmektedir. Bu teknik, sistemden çıkan havanın tekrar kullanılmasını olanaklı hale getiren kapalı bir sistem olduğundan; geleneksel yöntemlerle aynı sıcaklıkta kullanıldığında % 60-70 daha az enerji harcamaktadır (Colak and Hepbasli, 2009b; Kivevele and Huan, 2014). Bazı araştırmacılar, HPD ile farklı gıda ürünlerini modifiye atmosfer şartlarında kurutarak çalışmalar yapmıştır. Fakat bu çalışmalar genellikle; ortam atmosferi olan havanın CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarıyla modifiye edilmesiyle sınırlı kalmış ve herhangi bir indirgen gaz (H<sub>2</sub>) kullanımı söz konusu olmamıştır. Hawlader et al. (2006); çalışmamıza en yakın sistem olan HPD sistemi ile azot (N<sub>2</sub>), karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve havayı kullanarak kurutma yapmıştır.

Bugüne kadar, gıda endüstrisinde hidrojen kullanımı margarin imalat endüstrisi için belirtilmiştir. Gıda endüstrisinde hidrojen gazının bu şekilde uygulanması, gıda standartları organizasyonları tarafından, E 949 kodu ile itici gaz kategorisinde, gıda katkı maddesi olarak da onaylanmıştır. Yayınlanmış

bazı makaleler, portakal suyunda bulunan C vitamini içeriğinin muhafaza edilmesi (Alwazeer et al., 2003) ve çoklu doymamış yağ asitleri ile zenginleştirilmiş olan süt ürünlerinin depolama esnasında renk ve antioksidan özelliklerinin korunması için; %4'ten daha az orandaki hidrojenin, azot ile birlikte kullanımını öne sürmüştür (Iroux et al., 2008). Hidrojenin havada alev alabilirlik düzeyinin, %4 ile %75 (v/v) oranları arasında (Crowl and Jo, 2007) normal sıcaklık ve atmosfer ortamında patlayabilme sınırlarının ise % 18.3 ile %59 (v/v) arasında olduğu belirtilmiştir (Najjar, 2013). Hidrojenin belirtilen son oranlarının, hidrojen ve hava karışımı için hesaplandığını söylemek oldukça önemlidir ve yapılmış olan bir çalışma; azot ile seyreltilmiş hidrojenin, normalleştirilmiş kütle yanma oranını ve alev alma indeksini; dolayısıyla hidrojenin patlama riskini düşürdüğünü göstermektedir (Tang et al., 2009). Çalışmamızda uygulandığı gibi hidrojenin azot ile seyreltilmesi patlama riskini azaltmaktadır. Najjar (2013), bu kapsamda hidrojenin özellikleri, güvenilirliği ve tehlikeleri hakkında oldukça faydalı bilgiler vermiştir.

Bu çalışmanın amacı; kurutma atmosferi olarak indirgen gaz içeren bir gaz karışımının (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) kullanımını temel alan, yeni bir teknik ve sistem olan İndirgen Atmosferik Kurutma (Reducing Atmosphere

Drying-RAD) ile gıda ürünlerinin rengini muhafaza etmek suretiyle yüksek kalitede kurutulmuş ürün elde etmektir.

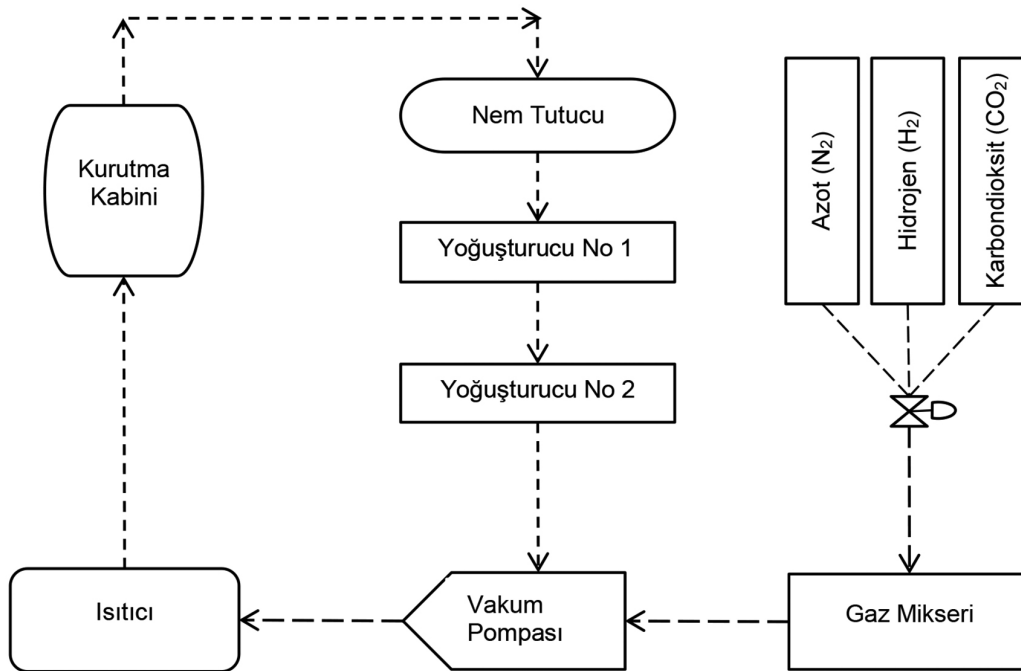
## MATERYAL VE METOT

Kurutma materyali olarak, elma (*Malus domestica*) ve kayısı (*Prunus armeniaca*) Iğdır ilindeki yerel bir üreticiye ait bahçeden temin edilmiş ve kullanılacağı süreye kadar 4 °C de depolanmıştır.

Elma 3 mm kalınlığındaki disk şeklinde, kayısı ise 8 mm X 8 mm'lik küpler şeklinde dilimlenmiş ve meyvelerde herhangi bir kararma meydana gelmemesi için dilimleme sonrası hemen suya daldırılmıştır. Bu ön hazırlık aşamasının 10 dakikayı geçmemesine dikkat edilmiştir.

### Kurutma İşlemi

Yeni bir teknik olan İndirgen Atmosferik Kurutma işlemi, Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıdalarda Redoks Uygulamaları Araştırma Merkezi'nde (RCRAF) dizayn edilmiş ve geliştirilmiş olan laboratuvar tipi kurutucuda (Reducing Atmosphere Dryer - RAD) gerçekleştirilmiştir. Bu yeni kurutucu sistem; kurutma kabini, yoğuşurucu no 1, yoğuşurucu no 2, nem tutucu, gaz akış indikatörü, gaz sağlayıcı ve gaz ısıtıcı sistemi bölümlerinden oluşan kapalı bir kurutma sistemidir (şekil 1).



Şekil 1: İndirgen atmosferik kurutma sisteminin şematik diyagramı

RAD ile sırasıyla; hava, %100 N<sub>2</sub> ve indirgen gaz içeren karışım ( %1-4 H<sub>2</sub>, %5 CO<sub>2</sub>, %91-94 N<sub>2</sub>) olmak üzere 3 farklı atmosferde kurutulan örnekler; vakum, fırın ve liyofilizasyon olmak üzere üç farklı kurutma yöntemiyle kurutulmuş olan örneklerle kıyaslanmıştır. Kurutma işlemi, tüm kurutma yöntemleri için 70 ± 1°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve nem değeri %10'un altına düşecek şekilde uygulanmıştır. Kurutma süresi elma ve kayısı için farklılık göstermiş olup şu şekildedir:

Elma için RAD sisteminde 6 saat, liyofilizatörde 23 saat, fırın ve vakumda ise 7 saat; kayısı için ise, RAD sisteminde 6 saat, liyofilizatörde 22 saat, fırında 24 saat ve vakumda ise 18 saat.

### Renk Analizi

Renk değerleri ölçülürken; CIE parametreleri ( L\*, a\* ve b\* ) dikkate alınarak kolorimetre cihazı (Minolta, CR 210, Osaka, Japonya) kullanılmış ve cihaz her ölçüm öncesi beyaz renkteki kalibrasyon aparatı ile

kalibre edilmiştir. Kullanılan parametrelerden; L\* değeri parlaklığı; a\* değeri kırmızı - yeşil renk tonunu; b\* değeri ise sarı - mavi renk tonunu ifade etmektedir (Ihns et al., 2011; Vega-Gálvez et al., 2012).

### İstatistik Analiz

İstatistik analizler, Minitab 17 versiyonu ile yürütülmüş olup; sonuçlar, %95 hassasiyette (P ≤ 0.05) Anova analizi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar ortalama ± standart sapma şeklinde belirtilmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı kurutma işlemleri sonunda elma ve kayısının renk parametrelerinde, taze ürüne kıyasla meydana gelen değişiklikler Tablo 1'de verilmiştir.

Taze elmaya ait L\*, a\* ve b\* değerleri sırasıyla 78.409, -2.086, 30.257; taze kayısıya ait değerler ise 62.219, 15.682 ve 52.263 şeklindedir.

**Tablo 1:** Farklı kurutma çeşitlerinin elma ve kayısının rengi üzerine etkileri

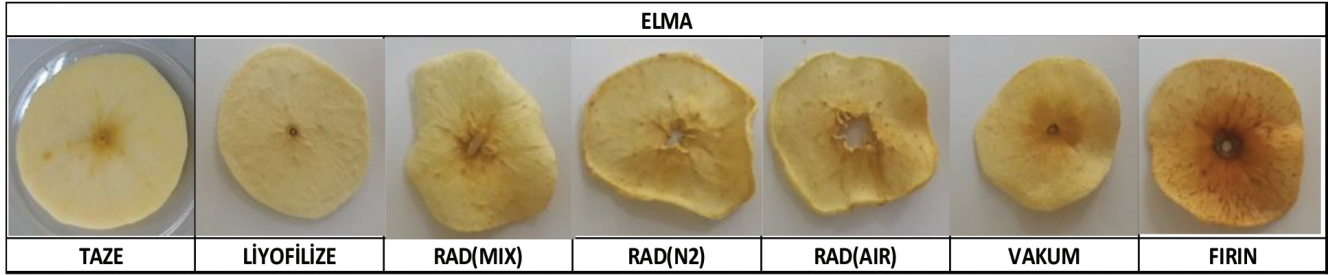
Numune	Kurutma Çeşidi	Renk Parametreleri		
		L*	a*	b*
Elma	Taze	78.409 ± 1.980 <sup>b</sup>	-2.086 ± 0.709 <sup>c</sup>	30.257 ± 2.232 <sup>bc</sup>
	Liyofilize	85.460 ± 1.694 <sup>a</sup>	-2.580 ± 0.384 <sup>c</sup>	27.98 ± 2.78 <sup>c</sup>
	RAD (Mix)	79.44 ± 1.71 <sup>b</sup>	-1.205 ± 0.629 <sup>bc</sup>	37.4750 ± 0.1061 <sup>a</sup>
	RAD (N <sub>2</sub> )	76.613 ± 0.994 <sup>b</sup>	1.307 ± 0.310 <sup>b</sup>	34.197 ± 1.117 <sup>ab</sup>
	RAD (Hava)	76.923 ± 1.421 <sup>b</sup>	0.443 ± 0.596 <sup>b</sup>	35.737 ± 0.820 <sup>a</sup>
	Vakum	68.707 ± 0.696 <sup>c</sup>	1.183 ± 0.578 <sup>b</sup>	34.407 ± 1.051 <sup>a</sup>
	Fırın	64.000 ± 1.259 <sup>d</sup>	10.03 ± 4.14 <sup>a</sup>	38.41 ± 3.19 <sup>a</sup>
Kayısı	Taze	62.219 ± 2.097 <sup>b</sup>	15.682 ± 2.044 <sup>bc</sup>	52.263 ± 1.328 <sup>a</sup>
	Liyofilize	69.883 ± 0.523 <sup>a</sup>	13.293 ± 0.387 <sup>c</sup>	45.157 ± 0.970 <sup>b</sup>
	RAD (Mix)	59.675 ± 0.106 <sup>b</sup>	18.7600 ± 0.099 <sup>ab</sup>	51.410 ± 0.834 <sup>a</sup>
	RAD (N <sub>2</sub> )	58.680 ± 0.552 <sup>bc</sup>	19.455 ± 1.082 <sup>ab</sup>	41.290 ± 0.354 <sup>b</sup>
	RAD (Hava)	53.700 ± 0.325 <sup>c</sup>	18.945 ± 0.587 <sup>ab</sup>	43.78 ± 3.78 <sup>b</sup>
	Vakum	41.705 ± 0.304 <sup>d</sup>	17.425 ± 0.276 <sup>abc</sup>	28.580 ± 1.018 <sup>c</sup>
	Fırın	47.140 ± 0.217 <sup>e</sup>	19.617 ± 0.344 <sup>a</sup>	33.703 ± 1.081 <sup>d</sup>

Elma ve kayısı kendi aralarında değerlendirilmek üzere; her bir parametre için aynı sütunda aynı harflendirmeye (a, b ve c) sahip değerler arasında %95 güvenirlilik düzeyinde belirgin bir farklılık bulunmamaktadır. RAD (Mix): %1-4 H<sub>2</sub>, %5 CO<sub>2</sub>, %91-94 N<sub>2</sub>; RAD (N<sub>2</sub>): %100 N<sub>2</sub>; RAD (Hava): hava (n=3)



Elmada liyofilizasyon sonunda  $L^*$  değerinde artış olmuş; taze elma ile RAD (Mix), RAD (N<sub>2</sub>) ve RAD (Hava) arasında belirgin bir fark ( $P \leq 0.05$ ) tespit edilmemiştir. Vakumda ve fırında kurutma sonucunda ise  $L^*$  değerinde ciddi bir azalma olmuştur. Tazeye en yakın  $a^*$  değerlerine liyofilizasyon ve RAD (Mix) ile ulaşılmış olup; fırında kurutma ile  $a^*$  değerinde

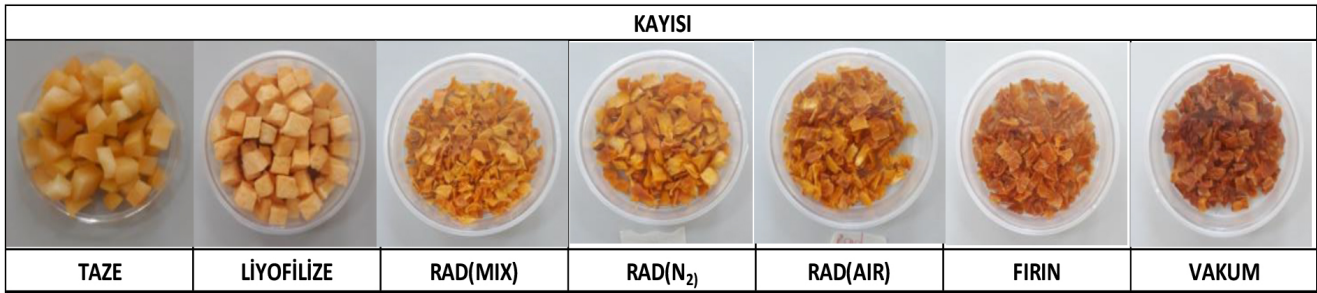
belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Liyofilizasyon hariç tüm kurutma işlemleri sonunda  $b^*$  değeri artmıştır. Bu bağlamda elma görsel olarak (Şekil 2) değerlendirildiğinde liyofilizasyon ve RAD (Mix), renk muhafazasında en etkili teknik olarak ön plana çıkmış; fırında kurutma ise renkte oldukça ciddi kayıplara sebep olmuştur.



Şekil 2: Taze elmada farklı kurutmalar sonucu meydana gelen renk değişimi

Kayısıda; taze ile RAD (Mix)'e ait  $L^*$  ve  $b^*$  değerleri arasında ( $P \leq 0.05$ ) belirgin bir fark tespit edilmemiş olup; en düşük  $L^*$  ve  $b^*$  değerlerine vakum kurutma sonundaki kayısılarda rastlanmıştır. Şekil 3'te de görüldüğü üzere; liyofilizasyon kayısının renginde açılmaya sebep olmuş sonuçta  $L^*$  değeri artmış, vakum kurutma sonucunda ise kayısı altın sarı rengini

kaybetmiş ve koyulaşmıştır. Vakum kurutma esnasında ortamda oksijen bulunmadığından kayısıda meydana gelen koyulaşmanın enzimatik olmayan esmerleşme (Maillard reaksiyonu) sonucu meydana gelen melanoidinlerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Sultana et al., 2012).



Şekil 3: Taze kayısıda farklı kurutmalar sonucu meydana gelen renk değişimi

## SONUÇ

Elma ve kayısı meyveleri, RAD (Mix), RAD (N<sub>2</sub>), RAD (Hava), liyofilizasyon, vakum ve fırın olmak üzere 6 farklı şekilde kurutulmuş; indirgen atmosferik kurutmanın renk üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak elmada tazeye en yakın renk değerlerine, ilk sırada liyofilizasyon, ikinci sırada ise RAD (Mix) ile ulaşılmış ve en fazla esmerleşmenin fırın ile kurutulan elmalarda gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Kayısıda ise özellikle önemli olan  $L^*$  ve  $b^*$  değerleri açısından tazeye en yakın sonuçları vermesi sebebiyle en uygun kurutma yönteminin RAD (Mix) olduğu saptanmıştır. Liyofilizasyon sonrası  $L^*$  değerindeki artış ve  $b^*$  değerindeki düşüş ile kayısının altın sarısı renginde açılma meydana geldiği ve orijinal renginden uzaklaştığı için ikinci sırada değerlendirilmiştir. En fazla esmerleşme ve renk değişimi vakum kurutmada kurutulan kayısılarda tespit edilmiştir.

**KAYNAKÇA**

- Alwazeer, D., Delbeau, C., Divies, C., Cachon, R., 2003. Use of redox potential modification by gas improves microbial quality, color retention, and ascorbic acid stability of pasteurized orange juice. *Int. J. Food Microbiol.* 89, 21–29. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1605\(03\)00125-9](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1605(03)00125-9)
- Chong, C.H., Law, C.L., Figiel, A., Wojdylo, A., Oziemblowski, M., 2013. Colour, phenolic content and antioxidant capacity of some fruits dehydrated by a combination of different methods. *Food Chem.* 141, 3889–3896. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.042>
- Colak, N., Hepbasli, A., 2009a. A review of heat pump drying: Part 1 - Systems, models and studies. *Energy Convers. Manag.* 50, 2180–2186. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.04.031>
- Colak, N., Hepbasli, A., 2009b. A review of heat-pump drying (HPD): Part 2 - Applications and performance assessments. *Energy Convers. Manag.* 50, 2187–2199. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.04.037>
- Corrêa, J.L.G., Braga, A.M.P., Hochheim, M., Silva, M.A., 2012. The Influence of Ethanol on the Convective Drying of Unripe, Ripe, and Overripe Bananas. *Dry. Technol.* 30, 817–826. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.667469>
- Crowl, D.A., Jo, Y. Do, 2007. The hazards and risks of hydrogen. *J. Loss Prev. Process Ind.* 20, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.02.002>
- Demiray, E., Tulek, Y., 2012. Thin-layer drying of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill. cv. Rio Grande) slices in a convective hot air dryer. *Heat Mass Transf.* 48, 841–847. <https://doi.org/10.1007/s00231-011-0942-1>
- Fernandes, F.A.N., Rodrigues, S., Law, C.L., Mujumdar, A.S., 2011. Drying of Exotic Tropical Fruits: A Comprehensive Review. *Food Bioprocess Technol.* 4, 163–185. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0323-7>
- Hawlder, M.N.A., Perera, C.O., Tian, M., 2006. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods 74, 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.028>
- Holderbaum, D.F., 2010. Enzymatic Browning , Polyphenol Oxidase Activity , and Polyphenols in Four Apple Cultivars : Dynamics during Fruit Development 45, 1150–1154.
- Ihns, R., Diamante, L.M., Savage, G.P., Vanhanen, L., 2011. Effect of temperature on the drying characteristics, colour, antioxidant and beta-carotene contents of two apricot varieties. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46, 275–283. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02506.x>
- Iroux, J.G., Eve, G.E., Cteau, A., Abik, H.A.S., El, H., Ritten, M.I.B., 2008. Influence of Dissolved Gases and Heat Treatments on the Oxidative Degradation of Polyunsaturated AND 5710–5716.
- Jangam, S. V., 2011. An overview of recent developments and some R&D challenges related to drying of foods. *Dry. Technol.* 29, 1343–1357. <https://doi.org/10.1080/07373937.2011.594378>
- Kivevele, T., Huan, Z., 2014. A review on opportunities for the development of heat pump drying systems in South Africa. *S. Afr. J. Sci.* 110, 1–11. <https://doi.org/10.1590/sajs.2014/20130236>
- Langdon, T. T., 1987. Preventing of browning in fresh prepared potatoes without the use of sulfiting agents. *Food Technol.* 41, 64–67.
- Lutz, M., Hernández, J., Henríquez, C., 2015. Phenolic content and antioxidant capacity in fresh and dry fruits and vegetables grown in Chile. *CyTA-Journal Food* 13, 541–547.
- Megías-Pérez, R., Gamboa-Santos, J., Soria, A.C., Villamiel, M., Montilla, A., 2014. Survey of quality indicators in commercial dehydrated fruits. *Food Chem.* 150, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.141>
- Mujumdar, A.S., Law, C.L., 2010. Drying Technology : Trends and Applications in Postharvest Processing 843–852. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0353-1>
- Najjar, Y.S.H., 2013. Hydrogen safety: The road toward green technology. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 10716–10728. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.126>
- O’Neill, M.B., Rahman, M.S., Perera, C.O., Smith, B., Melton, L.D., 1998. Color and density of apple cubes dried in air and modified atmosphere. *Int. J. Food Prop.* 1, 197–205. <https://doi.org/10.1080/10942919809524577>
- Özkan, M., Kirca, A., Cemeroğlu, B., 2003. Effect of moisture content on CIE color values in dried apricots. *Eur. Food Res. Technol.* 216, 217–219. <https://doi.org/10.1007/s00217-002-0627-6>
- Pathare, P.B., Opara, U.L., Al-Said, F.A.-J., 2013. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food Bioprocess Technol.* 6, 36–60. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0867-9>
- Ramesh, M.N., Wolf, W., Tevini, D., Jung, G., 1999. Studies on inert gas processing of vegetables. *J. Food Eng.* 40, 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00056-4)
- Sablani, S.S., 2006. Drying of Fruits and Vegetables: Retention of Nutritional/Functional Quality. *Dry. Technol.* 24, 123–135. <https://doi.org/10.1080/07373930600558904>
- Santos, P.H.S., Silva, M.A., 2009. Kinetics of L-ascorbic acid degradation in pineapple drying under ethanolic atmosphere. *Dry. Technol.* 27, 947–954. <https://doi.org/10.1080/07373930902901950>
- Sultana, B., Anwar, F., Ashraf, M., Saari, N., 2012. Effect of drying techniques on the total phenolic contents and antioxidant activity of selected fruits. *J. Med. Plants Res.* 6, 161–167.
- Tang, C., Huang, Z., Jin, C., He, J., Wang, J., Wang, X., Miao, H., 2009. Explosion characteristics of hydrogen-nitrogen-air mixtures at elevated pressures and temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 554–561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.028>
- Vega-Gálvez, A., Ah-Hen, K., Chacana, M., Vergara, J., Martínez-Monzó, J., García-Segovia, P., Lemus-Mondaca, R., Di Scala, K., 2012. Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chem.* 132, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.029>
- Waliszewski, K.N., Garcia, R.H., Ramirez, M., Garcia, M.A., 2000. Polyphenol oxidase activity in banana chips during osmotic dehydration. *Dry. Technol.* 18, 1327–1337. <https://doi.org/10.1080/07373930008917779>
- Wedzicha, B.L., 1984. Chemistry of sulphur dioxide in foods. Elsevier Applied Science Publishers.
- Whitaker, J.R., Lee, C.Y., 1995. Recent Advances in Chemistry of Enzymatic Browning. *Am. Chem. Soc.* 45, 2–7. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0600.ch001>



## Physicochemical Properties of Soy Protein Concentrate Treated with Ultrasound at Various Amplitudes

Gülçin YILDIZ<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** This research was conducted to investigate the influence of ultrasound amplitude on the physicochemical properties of soy protein concentrate. Soy protein concentrates (SPC, Acron SM) were treated with a frequency of 20 kHz ultrasound and three different amplitudes of 50, 80, and 100% for 5 min. Untreated and ultrasound-treated soy protein concentrate samples were evaluated in terms of recovery of soluble protein, particle size, surface hydrophobicity, free sulfhydryl groups, turbidity and microstructure. The environmental scanning electron microscope images of the treated and untreated soy protein concentrate samples were taken in order to analyze the microstructure of the samples. The findings showed that the ultrasound treatment have a significant effect on all physicochemical characteristics ( $p < 0.05$ ). All ultrasound treated samples showed significantly higher solubility compared to the untreated soy protein concentrates. In addition, the highest protein solubility was determined for the samples treated with 100% amplitude. Ultrasound treatment reduced the size of all proteins. The sample which has the highest solubility also showed the lowest particle size compared to the others. Moreover, ultrasound treated (100% amplitude) soy protein concentrate was resulted with highest surface hydrophobicity and free sulfhydryl groups. Microscope images of the soy protein concentrates showed a spherical morphology with particle diameters which closely corresponding to the results obtained by dynamic light scattering. It was clearly seen that increasing ultrasound amplitude enhance the functionality of soy protein concentrates.

**Keywords:** Ultrasound amplitude, soy protein concentrate, particle size, protein solubility, surface hydrophobicity, free sulfhydryl group.



<sup>1</sup> Gülçin YILDIZ (0000-0001-6229-7338), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Gülçin YILDIZ, gulcn86@gmail.com

## INTRODUCTION

Soy protein is a heterogeneous mixture of storage proteins, which are generally classified through their separation by using centrifugal sedimentation in sucrose gradients. There are four major fractions in soy protein, which are classified in relation to their sedimentation coefficients, 2S, 7S, 11S, and 15S (Kinsella, 1979; Liu, 1997). Two major soy proteins, glycinin (11S) and  $\beta$ -conglycinin (7S), affect the processing functionality of soy protein ingredients. These two proteins have a similar structure as both of them derived from X-ray crystallography (Moreira et al., 1979; Adachi., 2003). Whole soybean is processed into several products including roasted soy nuts, soy flour, defatted flakes, soy protein concentrates (SPC), and soy protein isolates (SPI) (Liu, 1997). Soy protein concentrate is a soy product containing at least 65% protein but less than 90% protein. Soy protein concentrates are produced by removing soluble sugars, ash, and minor components from the 50% protein soy flour starting material. The protein is insolubilized, and soluble components are washed out (Campbell et al., 1985). Even though there is a growing interest in using soy proteins because of several advantages compared to other sourced proteins such as high nutritional value, steady supply, and cheap in recent years, soy proteins as emulsifiers are usually reported to be less effective rather than other proteins, such as casein (Santiago et al., 1998). This might be because of the compact structures of soy proteins that stabilized mostly by hydrogen bonds and disulfide bonds (Palazolo et al., 2005). Several methods have been developed in order to change the native structure of soy proteins to enhance the functionality. For instance, supposing the proteins to very acidic or alkaline pH values (Molina et al., 2001; Puppo et al., 2005). Modified soy protein concentrates demonstrate a very high degree of functionality. Through mechanical and/or chemical modifications it is possible to rearrange protein molecules so that they become more functional. A modified soy protein concentrate described by Howard et al. (1980) showed an increase in its water solubility. This product exhibited functionality in various meat systems which was better than compared to soy protein isolates, and so it might be replaced with milk proteins at lower

cost in several applications (Moore et al., 1980).

High intensity ultrasound (HUS) is a cost-effective and quick technology which has been used in order to change the structural and functional characteristics of proteins (Mason et al., 1996; Jambrak et al., 2008). The effect of ultrasound (US) is achieved by the chemical, mechanical, and physical effects of acoustic cavitation.

The cavitation basically described as a formation, growth, and violent collapse of small bubbles in liquid. The cavitation might lead to modification of protein structure with the help of hydrogen bonds and hydrophobic interactions, and breaking down protein aggregates (Mason et al., 1996) By considering the advantages such as being a cost-effective, non-toxic, quick and effective technology, it is expected to achieve improved SPC functionality by using US treatment. Therefore, the aim of this study is to examine the effect of US treatment on the physical and chemical properties of soy protein concentrate.

## MATERIALS AND METHODS

### Material

SPC (Acron SM) was supplied from Archer Daniels Midland Company (ADM, Decatur, IL, USA) and it consists of 69% soy protein on dry base.

### Sample preparation and ultrasound treatment

Ultrasound (US) treatment was conducted using a VC-750 ultrasound power supply with the frequency of 20 kHz (Sonics & Materials, Inc., USA) and three different amplitudes of 50, 80, and 100% for 5 min. Insoluble SPC (3 g) was mixed with a 100 mL distilled water and stirred during half an hour at room temperature (RT) with a magnetic stirrer. The beaker was placed in an ice bath at the time of sonication to avoid the temperature increase. The protein dispersions after the ultrasound treatment were centrifuged (1,200 g and 20°C) during 15 min. Soluble SPC was obtained after the centrifugation step. For the control samples, no US treatment was applied, 3 g SPC in 100 mL was stirred at RT during half an hour. Table 1 shows the explanation of the samples and treatments.



**Table 1.** The explanation of the samples and treatments

Treatments	Stirring	Ultrasound (50% amplitude)	Ultrasound (80%)	Ultrasound (100%)	Centrifuge
Control	1	2	2	2	1
US5*	1	1	2	2	1
US8	1	2	1	2	1
US10	1	2	2	1	1

\*Control: "Untreated SPC, no ultrasound"; US5 stands for "Ultrasound treatment with 50% amplitude"; US8 stands for "Ultrasound treatment with 80% amplitude", and US10 stands for "Ultrasound treatment with 100% amplitude"  
(1: shows the steps applied; and 2: shows the steps that were not applied)

### Solubility

Solubility of the samples was measured according to the method proposed by Bradford (1976). Bovine serum albumin (BSA) was used as the standard. Dye reagent was prepared by diluting 1 part of dye reagent with 4 parts of distilled water, and filtered through a

filter paper (0.22 mm pore size, 13 mm diameter, PTFE syringe filter, Whatman, Piscataway, NJ, USA). This dilution was mixed with soluble SPC. Protein concentration of soluble SPC was determined by spectrophotometer at 595 nm. The solubility was calculated as Equation 1 and expressed as "%":

$$\text{Recovery of soluble protein (\%)} = \frac{\text{Protein concentration in soluble SPC}}{\text{Initial protein concentration}} \times 100 \quad (1)$$

### Surface hydrophobicity

Surface hydrophobicity ( $H_0$ ) of SPC dispersions was determined according to the method of Yildiz et al. (2017). 1-anilino-8-naphthalenesulfonate (ANS) was used as the fluorescence probe. ANS stock solution (8 mM) was prepared in phosphate buffer (0.01 M, pH 7). Similarly, different soy protein concentrations, changes from 0.04 to 0.2 mg mL<sup>-1</sup>, were prepared with same phosphate buffer (0.01 M, pH7). ANS stock solution (20 µL) was mixed with protein solutions and the intensity was measured at 340 nm (excitation) and 440 nm (emission). The slope of fluorescence intensity vs. protein concentration were calculated and referred as  $H_0$  of proteins.

### Free sulfhydryl groups

Free sulfhydryl groups (Free-SH) were determined as proposed by Lee et al. (2016). A cysteine hydrochloride monohydrate (changing from 0 to 1.5 Mm) was dissolved in a sodium phosphate buffer (0.1 M). 50 µL of Ellman's reagent solution was added in the mix which consist of 250 µL of protein sample

and 2.5 mL of sodium phosphate buffer. The solution was well-mixed and after incubation at RT for 15 min, the absorbance at 412 nm was measured. The free SH content of SPC samples was expressed as µmol g<sup>-1</sup>.

### Particle size and turbidity

Particle sizes of the SPC samples were determined by dynamic light scattering (DLS) using a NICOMP 380 DLS instrument. Samples were diluted 500-fold with distilled water prior to analysis. All measurements were performed at RT. The average of 3 runs was used to calculate particle size (nm).

Turbidity of the SPC solutions was determined with a spectrophotometer following method stated by Yildiz et al. (2017). Distilled water was used as the blank, and the absorbance at 600 nm was read.

### Environmental scanning electron microscope (ESEM)

The morphology of the SPC samples was analyzed by Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM). The SPC samples were tested under wet mode.

The sample was frozen with nitrogen prior to ESEM analysis. Small amount of frozen sample was taken into an aluminum stub and was put into vacuum chamber. The samples were analyzed by the microscope (ESEM, Philips XL30 ESEM-FEG, FEI Co., U.S.A.) with the voltage of 5.0 kV.

### Statistics

The differences were determined by using the General Linear Models procedure in SAS (version 9.3, SAS Institute, Inc., Cary, North Carolina, USA). Significant differences among the means were identified with Fisher's least significant difference (LSD) test at  $\alpha = 0.05$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

### Solubility

Table 2 shows the recovery of soluble protein (%) of SPC samples treated with ultrasound. The highest protein solubility was observed in the US treated SPC with 100% amplitude (51.15%), while the lowest protein solubility (1.37%) was observed in the untreated SPC. In addition, US treated SPC with 50% and 80% amplitudes showed significantly higher protein solubility compared to the control. However, these two has significantly lower soluble protein than that of ultrasound treated SPC with 100% amplitude. Higher amplitudes led to higher solubility. Several studies reported that the improvement of soy protein solubility after a US treatment (Lee et al., 2016; Yildiz et al., 2017). Yildiz et al. (2017) observed that the solubility of the soy protein isolates (SPI) was significantly increased with the Manothermo-sonication (MTS) treatment which is the most powerful ultrasonication type. It was stated that the MTS treated SPI increased solubility from 9.08 % for the control to 82.5 %. Similarly, it was achieved in the study of Lee et al. (2016) significantly higher protein solubility of soy proteins treated with ultrasound and pH shifting process. In another study, a modified soy protein concentrate showed an increase in its water solubility (Howard et al., 1980). The physical forces created by ultrasonic cavitation such as shear forces might change the structure of proteins which results in improved protein solubility. In addition, sonication may also break the non-covalent and covalent bonds which leads to SPI solubility increase (Hu et al., 2003).

### Surface hydrophobicity

Surface hydrophobicity ( $H_0$ ) values of the SPC samples are shown in Table 2. While the lowest  $H_0$  (142.0) was found for the Control samples, the highest  $H_0$  (198.0) was found for the ultrasound-treated SPC solutions with 100%. There are not any significant changes were determined between the SPC samples treated with ultrasound at 50% and 80% amplitudes ( $p > 0.05$ ). A positive relationship was determined between solubility and  $H_0$  (Table 2). For example, the US-treated SPC (100%) samples showed the highest solubility (51.15%) which had also the highest  $H_0$  (198.0). In a similar way, the control samples showed the lowest solubility (1.37%), and its  $H_0$  (142.0) was also the lowest. This finding is supported by the observation of Yildiz et al. (2017) who found a positive linkage between the solubility and  $H_0$  of soy protein isolates. It was also confirmed by the work of Lee et al. (2016) and Jiang et al (2017).

Both  $H_0$  and solubility are the major parameters which affects the emulsifying activity of a protein (Jiang et al., 2011). Good emulsifying and foaming ability is the result of balance between hydrophilic and hydrophobic groups (Jambrak et al., 2008) The US-treated SPC showed both high solubility and increased surface hydrophobicity, which might be an indicator of better emulsifying capacity and stability.

### Free sulfhydryl groups

Free SH groups of untreated and US-treated SPC samples are displayed in Table 2. The free SH contents of the US-treated SPC samples at 100% were the highest among all other treatments ( $4.05 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). The lowest SH contents are observed in the Control ( $3.64 \mu\text{mol/g}$ ). There is no significant difference was found between the US5 and US8 samples ( $p > 0.05$ ) (Table 2). A higher SH content shows mainly exposure of internal SH groups because of the protein unfolding caused by ultrasonic cavitation. Hence, the surface SH content depends on the conformation changes and protein unfolding (Jiang et al., 2017). The increase in free SH content could also be caused by smaller SPC particle sizes after ultrasound treatment, which causes the buried SH groups in SPC to be supposed to the surface. An increase in free SH contents also reported by Lee et al. (2016) and Yildiz et al. (2017) in the US treated soy protein samples compared to the control. In addition, US10- treated SPC sample had the highest protein solubility (51.15%) which shows the increase in SH content contributed to increase solubility.

**Table 2.** Protein solubility (% recovery), surface hydrophobicity, and free-SH groups of SPC samples

Treatments	Solubility (%)	Surface hydrophobicity ( $H_0$ )	Free SH ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
Untreated SPC	$1.37 \pm 0.23^c$	$127 + 0.3^c$	$3.64 + 0.22^c$
US5	$38.40 \pm 0.39^b$	$170 + 0.5^b$	$3.83 + 0.14^b$
US8	$43.22 \pm 0.28^b$	$172 + 0.7^b$	$3.88 + 0.68^b$
US10	$51.15 \pm 0.22^a$	$198 + 0.4^a$	$4.05 + 0.76^a$

<sup>a-c</sup> Mean  $\pm$  standard deviation (n=3) of properties with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ )

\*All the statistics were done separately for each parameters (solubility, surface hydrophobicity, and Free-SH)

### Particle size and turbidity

DLS results of the soluble SPC aggregates for 3 treatments are tabulated in Table 3. The largest particle size was observed for the control (293.4 nm). On the other hand, the smallest particle size was found for the SPC treated with 100% amplitude (93.5 nm) which is less than 100 nm. SPC samples treated with 50% and 80% amplitudes also showed the smaller particle sizes compared to the untreated SPC. However, their sizes were significantly larger than US10 treatment. A reduction in the particle size of plant proteins was achieved by using ultrasound technology in several studies. When used in protein dispersions, sonication was reported to significantly reduce the particle sizes of SPC (Jambrak et al., 2009). In addition, Karki et al. (2010) observed that the particle size of defatted soy flakes was reduced nearly 10-fold by ultrasonic

treatment. It was reported that the cavitation might be reason of breakage of soy protein aggregates, and reduction in particle sizes (Arzeni et al., 2012).

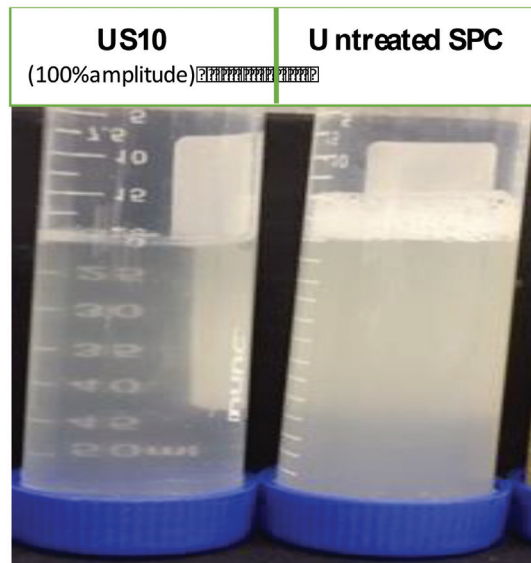
Both the number of soluble soy protein aggregates in the solution determined by solubility and the sizes of the soluble protein aggregates determines the turbidity of a SPC solution. (Gregory,1998). The turbidity results of SPC samples are displayed in Table 2, and the appearance of the untreated and ultrasound treated SPC (with a 100% amplitude) is shown in Figure 1. The US10 samples had high number concentration (solubility), however since they also showed the smallest particle sizes, their turbidity was found as the lowest (0.35). The sample showed almost transparent appearance (Figure 1). On the other hand, the control looked cloudy as it showed the largest particle sizes (293.4 nm) (Table 3).

**Table 3.** Particle size (nm) and turbidity of SPC samples

Treatments	Particle size (nm)	Turbidity
Untreated SPC	$293.4 \pm 2^a$	$1.04 \pm 0.2^a$
US5	$148.2 \pm 1^b$	$0.94 \pm 0.3^a$
US8	$127.7 \pm 3^{bc}$	$0.44 \pm 0.1^b$
US10	$93.5 \pm 2^c$	$0.35 \pm 0.1^b$

<sup>a-c</sup> Mean  $\pm$  standard deviation (n=3) of properties with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ )

\*All the statistics were done separately for each parameters (solubility, surface hydrophobicity, and Free-SH)

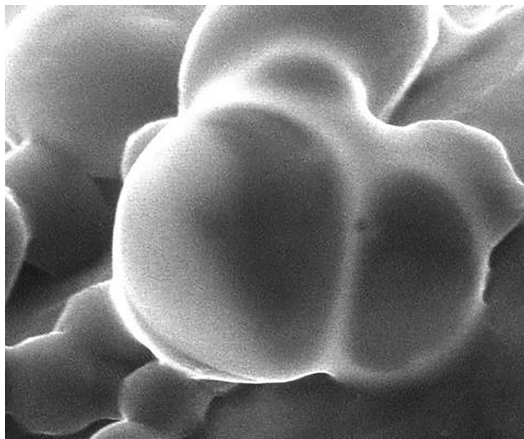


**Figure 1.** The appearance of control and US-treated SPC with a 100% amplitude

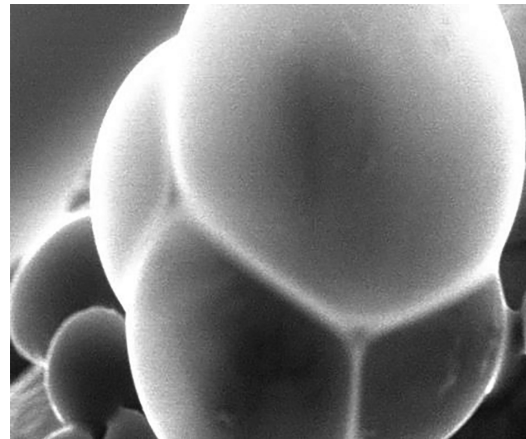
### Environmental scanning electron microscope (esem)

ESEM images (500 nm) of the control and US-treated SPC (100% amplitude) samples are

shown in Figure 2. Both SPC samples exhibited a spherical morphology with particle diameters closely corresponding to the results obtained by DLS (Table 3).



**US10**



**Untreated SPC**

**Figure 2.** ESEM images of the untreated and US-treated SPC with a 100% amplitude

### CONCLUSION

The findings show that the ultrasound treatment specifically with higher amplitudes significantly increased the solubility of soy protein concentrates, and reduced the sizes of protein aggregates to less than 100 nm. Overall, ultrasound treatment is a promising method to enhance the functional properties of soy

proteins as shown in this study by its ability to higher solubility,  $H_0$ , free SH groups and smaller particle size right after ultrasonication compared to the untreated samples. In overall, soy protein concentrates produced by ultrasound treatment can be used as a wall material for encapsulation of bioactive compounds in order to produce plant protein-based food products with improved properties.



## REFERENCES

- Adachi M, Kanamori J, Masuda T, 2003. Crystal structure of soybean 11S globulin: Glycinin A3B4 homotrimer. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 100: 7395–7400.
- Arzeni C, Martinez K, Zema P, Arias A, Perez OE, Piloosof AMR, 2012. Comparative study of high intensity ultrasound effects on food proteins functionality. *Journal of Food Engineering*, 108 (3): 463–472.
- Bradford MM, 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72: 248–254.
- Campbell MF, Kraut CW, Yackel WC, Yang HS, 1985. Soy Protein Concentrate, in *New Protein Foods*. Altschul and Wilke Eds. Vol. 5, p 301.
- Gregory J, 1998. Turbidity and beyond. *Filtration & Separation*. 35 (1): 63–67.
- Howard PA, Campbell MF, and Zollinger DT, 1980. U.S. Patent 4,234,620.
- Hu H, Li-Chen ECY, Wan L, Tian M, Pan S, 2003. The effect of high intensity ultrasonic pre-treatment on the properties of soybean protein isolate gel induced by calcium sulfate. *Food Hydrocolloids*, 32 (2): 303–311.
- Jambrak AR, Mason TM, Lelas V, Herceg Z, Herceg IL, 2008. Effect of ultrasound treatment on solubility and foaming properties of whey protein suspensions. *Journal of Food Engineering*, 86: 281–287
- Jambrak AR, Lelas V, Mason TJ, Kresic G, Badanjak M, 2009. Physical properties of ultrasound treated soy proteins. *Journal of Food Engineering*, 93 (4): 386–393.
- Jiang J, Xiong YL, Chen J, 2011. Role of  $\beta$ -conglycinin and glycinin subunits in the pH-shifting-induced structural and physicochemical changes of soy protein isolate. *Journal of Food Science*, 76 (2): 293–302.
- Jiang S, Ding J, Andrade J, Rababah TM, Almajwal A, Abulmeaty M.M, Feng H, 2017. Modifying the physicochemical properties of pea protein by pH-shifting and ultrasound combined treatments. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38: 835–842.
- Karki B, Lamsal BP, Jung S, van Leeuwen J, Pometto AL, Grewell D, Khanal SK, 2010. Enhancing protein and sugar release from defatted soy flakes using ultrasound technology. *Journal of Food Engineering*, 96 (2): 270–278.
- Kinsella JE, 1979. Functional properties of soy proteins. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56: 242–258.
- Lee H, Yildiz G, Dos Santos LC, Jiang S, Andrade J, Engeseth NC, Feng H, 2016. Soy protein nano-aggregates with improved functional properties prepared by sequential pH treatment and ultrasonication. *Food Hydrocolloids*, 55: 200–209.
- Liu K, 1997. Chemical composition of seed. In: Liu K (ed.) *Soybean, Chemistry, Technology, and Utilization*, New York, NY: Chapman and Hall.
- Mason TJ, Paniwnyk L, Lorimer JP, 1996. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3: 253–260.
- Molina E, Papadopoulou A, Ledward DA, 2001. Emulsifying properties of high pressure treated soy protein isolate and 7S and 11S globulins. *Food Hydrocolloids*, 15: 263–269
- Moore SL, Yang HS, and Yackel WC, 1980. In *Proc. Eur. Meet. Meat Res.* 26th, 1980, p. 325.
- Moreira MA, Hermodson MA, Larkins BA, and Nielsen NC, 1979. Partial characterization of the acidic and basic polypeptides of glycinin. *Journal of Biological Chemistry*, 10: 9921–9926.
- Palazolo GG, Sorgentini DA, Wagner JR, 2005. Coalescence and flocculation in o/w emulsions of native and denatured whey proteins in comparison with soy protein isolates. *Food Hydrocolloids*, 19: 595–604
- Puppo MC, Speroni F, Chapleau N, De Lamballerie-Anton M, Anon MC, Anton M, 2005. Effect of high-pressure treatment on emulsifying properties of soybean proteins. *Food Hydrocolloids*, 19: 289–296
- Santiago LG, Gonzalez RJ, Remondetto GE, Bonaldo AG, 1998. Emulsifying ability of proteins evaluated by response surface methodology. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie*, 31: 259–264
- Yildiz G, Andrade J, Engeseth NJ, Feng H, 2017. Functionalizing soy protein nano-aggregates with pH-shifting and manothermo-sonication. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505: 836–846.





## Demiryolları Yolcularının Tutum ve Davranışlarının Farklı İstatistiksel Yöntemler ile Modellenmesi

Halim Ferit BAYATA<sup>1</sup>, Hacer Nur SAĞLAM YÜREK<sup>1</sup>, Osman Ünsal BAYRAK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Ülkemizde son yıllarda gelişim gösteren en önemli sektörlerden biri de ulaşım sistemleri olmuştur. Diğer ulaşım sistemlerine göre daha fazla olan yük ve yolcu kapasiteleri, demiryollarının önümüzdeki yüzyılda stratejik önemini artıracaktır. Tarihi İpek Yolu'nun (Pekin-Londra) tekrar hayata geçerek Bakü-Tiflis-Kars demiryolunun açılmış olması, bu ulaşım sınıfının ülkemizde ve uluslararası platformdaki jeopolitik önemini artırmıştır. Bu çalışmada, demiryolu bağlantı yollarının kesiştiği sekiz farklı ilde (Erzincan, Elazığ, Erzurum, Eskişehir, Kocaeli, İstanbul, Ankara, Sivas) 515 yolcu anketi yapılmıştır. Bu anketler, Türkiye Cumhuriyeti Devlet Demiryollarını (TCDD) kullanan yolcuların demiryolu hizmetlerinden faydalanırken beklentilerinin ve memnuniyet derecelerinin tespiti için yapılmıştır. Bunun tespit edilmesi amacıyla çok kriterli karar verme yöntemlerinden biri olan Analitik Hiyerarşik Proses (AHP) yöntemi kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise yolcuların tercih, tutum ve memnuniyet derecelerine göre demiryolu seyahat sıklığı talep modellemesi Yapay Sinir Ağları (YSA), Çok Değişkenli Regresyon (ÇDR) ve Bulanık Mantık (Fuzzy Logic-BM) yöntemleri yardımıyla modellenmiş, karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır. AHP ile yapılan değerlendirmeler neticesinde, TCDD hizmetlerini kullanan yolcular için hizmetlerin genellikle yeterli olduğu, hizmet düzeyinin iyileştirmeden ziyade stabil olarak kalmasının uygun olacağı belirlenmiştir. YSA ve ÇDR ile modellemelere göre istatistiksel olarak YSA'nın daha başarılı bir yöntem olduğu belirlenmiştir. BM ile yapılan modellemede ise yolcuların üç ayda bir seyahat ettikleri anlaşılmış olup, tercih, önem ve memnuniyet tutumları değiştikçe seyahat sıklığının değiştiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Demiryolu yolcu taşımacılığı, istatistiksel modelleme, AHP, YSA, BM.

## Modeling of Attitudes and Behaviors of Railway Passengers with Different Statistical Methods

**ABSTRACT:** Transportation systems are one of the most important sectors that have developed in our country in recent years. Load and passenger capacities, which are higher than other modes of transport, will increase the strategic importance of railroads over the next century. The opening of the Baku-Tbilisi-Kars railway by the resurrection of the historic Silk Road (Beijing-London) have increased the geopolitical importance of this transportation class in our country and international platform. In this study, 515 passengers were surveyed on eight different provinces (Erzincan, Elazığ, Eskişehir, Erzurum, Kocaeli, İstanbul, Ankara, Sivas) where railway connection roads intersected. These questionnaires were done for the detection of benefiting the expectations and satisfaction levels of passengers using Republic of Turkey State Railways (TCDD). Analytic Hierarchical Process (AHP) method, which is one of the most criterion-based decision making methods, has been used for this purpose. In the second part of the study, railway travel frequency demand modeling based on passengers' preference, attitude and satisfaction ratings was modeled, compared and reviewed with the help of Artificial Neural Networks (ANN), Multivariate Regression (MR) and Fuzzy Logic (FL) methods. As a result of the evaluations made with the AHP, it was determined that the services for the passengers using TCDD services are generally sufficient and the level of service should be kept stable rather than improve them.

**Keywords:** Railway passenger transport, statistical modelling, AHP, ANN, FL.

<sup>1</sup> Halim Ferit BAYATA (0000-0001-8274-8888), Hacer Nur SAĞLAM YÜREK (0000-0001-7973-2498), Erzincan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzincan, Türkiye

<sup>2</sup> Osman Ünsal BAYRAK (0000-0003-4039-1248), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Halim Ferit BAYATA, hfbayata@erzincan.edu.tr

## GİRİŞ

Ulaşım sektörü, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızlı bir gelişim göstermektedir. Ulaşım türlerinden demiryolunun kalkındırılması ve gereken talebi görmesi ülke ekonomisi, kaynakların daha iyi kullanılması, taşımada ve trafikteki yoğunluğun rahatlatılması, istihdam ve çevre kirliliğinin daha aza indirgenmesi açısından yüksek önem taşımaktadır.

Yolcuların TCDD hizmetlerinden yararlanırken, beklentileri anketler aracılığıyla ölçülmektedir. Aynı zamanda bu anket sonuçlarının değerlendirilmesi için de AHP, YSA, ÇDR, BM vb. gibi farklı birçok istatistiksel yöntemler kullanılmaktadır (Tayyar, 2010; Tolon ve Tosunoğlu, 2008).

Çok Kriterli Karar Verme Yöntemlerinin kullanılmasındaki amaç, alternatif ve parametre (kriter) sayılarının fazla olduğu durumlarda, karar verme mekanizmasını kontrol altında tutabilmek ve karar sonucunu mümkün olduğu kadar kolay ve çabuk elde etmektir (Gür ve ark., 2017; Herişçakar, 1999). Gursoy (2010), tekstil sektöründe çok türlü yük taşımacılığında, taşıma türü seçiminde etkili olan faktörleri belirlemek amacıyla AHP karar destekleyici bir model oluşturmuştur. Özuysal ve ark. (2016), mevcut bir transit hattın verimliliğini arttırmak adına transit sistemlerin yolcu akış tahmini ve karar destek modelini YSA ve ÇDR ile oluşturmayı amaçlamıştır. Yan ve Li (2014), Çin'de demiryolu yolcularının tercihlerini etkileyen faktörleri genetik algoritma ve YSA ile araştırmayı amaçlamıştır. Yue ve ark. (2011), Çin'de yüksek hızlı tren ile seyahat eden yolcuların tercih sebepleri üzerindeki etkileri belirlemeyi ve bir modeli YSA ile oluşturmayı amaçlamıştır. Topuz (2008), toplu taşıma yolculuk taleplerinin tahminine yönelik bir modeli YSA ve ÇDR ile oluşturmayı amaçlamıştır. Çalışmanın sonucunda, YSA yönteminin, ÇDR'ye göre daha başarılı sonuçlar verdiği öne sürülmüştür. Keskin (2007), Trabzon'da üniversite öğrencilerinin seyahat etme sıklığı üzerinde rol oynayan faktörleri ÇDR ile belirlemeyi amaçlamıştır. Liu ve ark. (2009), Tayvan Yüksek Hızlı Raylı Sistemlerinin çevresel etki değerlendirilmesinde kalitatif insan düşünme sürecini etkileyen faktörlerin çok kriterli karar verme yöntemlerin ile değerlendirilmesini yetersiz bularak BM yöntemi ile yeni bir karar destek modeli oluşturmayı amaçlamıştır. Kalić ve Teodorović (2003), seyahat talebinin tahmininde bilgi işlem tekniklerinin uygulanması için olanakları BM ve Genetik Algoritma ile incelemiştir.

Bu çalışmada, demiryolunu kullanan yolcuların önem verdikleri, zaman, konfor, fiyat, güvenlik, ulaşım, hijyen, personel olmak üzere yedi kriter baz alınmıştır. Kriterler AHP, YSA, ÇDR, BM yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Mevcut durum değerlendirmesi stabil, iyileştirme ve yenileme olarak belirlenmiştir. Tüm AHP süreci tamamlandıktan sonra, yedi kriter için mevcut durumun anket sahipleri için memnuniyet ve/veya memnuniyetsizliklerine bağlı olarak, TCDD'nin hangi kriterler için stabil kalması, hangi kriterler için iyileştirme yapması ya da hangi kriterler için yenileme yapması gerektiği araştırılmıştır. YSA, BM ve ÇDR ile de seyahat sıklığı talep modellemesi yapılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Çok Kriterli Karar Verme

Her bir insan için aynı karar probleminde karar ölçütlerinin önem düzeyi ve karar seçeneklerinin değerlendirilmesinde yargılar farklılık gösterebilmektedir. Bu tür karar problemlerinin çözümünde analitik hiyerarşi süreci daha etkin karar verme imkânı sağlayabilmektedir. AHP kompleks kararlar ile başa çıkmak için yapılandırılmış bir tekniktir (Tamer, 2012).

AHP'de karar vericinin amacı doğrultusunda faktörlerin ve faktörlere ait olan alt faktörlerin belirlenmesi ilk adımdır. Bu yöntemde öncelikle amaç belirlenir ve bu amaç doğrultusunda amacı etkileyen faktörler saptanmaya çalışılır. Bu aşamada karar sürecini etkileyen tüm faktörlerin belirlenebilmesi için anket çalışmasına veya bu konuda uzman kişilerin görüşlerine başvurulmalıdır (Akay ve ark., 2004). AHP yönteminin; hiyerarşinin oluşturulması, ikili karşılaştırmalı değerlendirme ve önceliklerin (ağırlıklı puanların) hesaplanması olmak üzere üç aşaması vardır (Durdudiler, 2006). Hiyerarşinin oluşturulmasında öncelikle hedef belirlenmelidir. Belirlenen hedef doğrultusunda karar verilen kriterlerle, kriterler ise alternatiflerle ilişkilendirilmelidir.

### Yapay Sinir Ağları

YSA, beyin gibi çalışma prensibi olan işlemleri yerine getirmede farklı modeller tasarlayan bir sistemler bütünü şeklinde tanımlanabilir. Yapay sinir ağı, dışarıdan gelen girdilere dinamik olarak yanıt oluşturma yoluyla bilgi işleyen, birbiriyle bağlantılı basit elemanlardan oluşan bilgi işlem sistemidir. YSA paralel olarak bağlantılı ve çok sayıdaki basit

elemanın, gerçek dünyanın nesnelere biyolojik sınır sisteminin benzeri yolla etkileşim kuran, hiyerarşik bir organizasyonudur (Saraç, 2004).

YSA'larında verilerin transfer fonksiyonunun özelliğine göre veri setinin [0,1] aralığında ölçeklenmesi gerekmektedir. Eğitim verisi hazırlanırken normal dağılıma uygun hale getirilmiş (normalize) giriş ve çıkış değerleri kullanılır. Normalize edilmiş veriler, ağırlık eğitiminde sonra ters dönüşüme tabii tutularak gerçek seri değerlerine yakın bir değere ulaşması sağlanmalıdır. Ağırlık öğrenme algoritmasındaki en önemli etken performans fonksiyonudur. İleri beslemeli ağırlıklı performans fonksiyonu karesel ortalama hatadır (KOH). Uygulamalarda daha çok tanjant hiperbolik veya sigmoid fonksiyonu kullanılmaktadır. Lineer ve doğrusal olmayan transfer fonksiyonlarının kullanımı YSA'ların çok karmaşık problemlere uygulanmasını sağlamıştır (Sağıroğlu ve ark., 2003).

### Çok Değişkenli Regresyon

Bağımlı değişkeni, bağımsız değişkenlerden hangisi tarafından istatistiksel olarak da çok etkilediğini tespit etmek, çok değişkenli regresyon yönteminin amaçlarındandır. Eğer bağımsız değişken birden fazla ise bu sayıyı azaltarak, az sayıda parametre ile bağımsız değişkeni açıklamakta başka bir amaçtır. Bağımlı değişken ile bağımsız değişkenler arasında olan matematiksel bir modelle istatistik temellere dayandırılarak açıklanmaya çalışmak, bağımsız değişkenler yardımıyla bağımlı değişken için tahminlerde bulunmak çok değişkenli istatistiksel yöntemlerin amaçları arasındadır (Alpar, 1997). Bayazit (2006)'ya göre bir rastgele değişken ile birden fazla rastgele değişkenler arasında istatistikî ilişkinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Söz konusu rastgele değişkenin varyansının olabildiğince büyük kısmını açıklayacak şekilde belirlenecek bu ilişki (regresyon denklemi) ile söz konusu değişkenin bir olayda alacağı değer, bilinen diğer rastgele değişkenlere bağlı olarak tahmin edilecek ve tahminlerin güven aralıkları belirlenecektir.

Çok değişkenli regresyonda bağımlı veya bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu kabul edilmektedir.

Normal dağılıma uygunluk için grafiksel görüntüler incelenebilir ve istatistiksel testlerle analiz edilir. Uygulamalarda genellikle Kolmogorov-Smirnov testi uygulanmış ve bu testte olasılık değeri %5 anlamlılık düzeyinden büyük ise  $H_0$  hipotezi reddedilir.  $R^2$  belirlilik

katsayı istatistik modellerinde bir belirleyici önemli bir kriterdir (Alpar, 1997). KOH ve Akaike Bilgi Kriteri (ABK) modelin optimum belirleme kriterlerinden olup, minimum değeri aldıkları durumda modelin en uygun model olduğu sonucuna varılır. Modelin tamamının istatistiksel olarak uygunluğunu test etmek için F testi uygulanır.  $F_{hesap} > F_{tablo}$  ve olasılıkları %5'ten küçük ise modelin tamamının uygun olduğu kabul edilir. Uygulamada t-testi ile model içinde bulunan bağımsız değişkenler ve sabit terimin katsayılarının istatistiksel olarak anlamlılıkları analiz edilir ve yine olasılıkların %5'ten küçük olması beklenir.

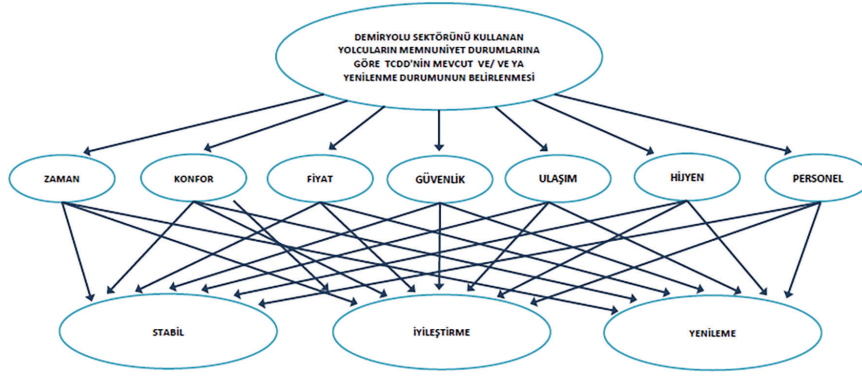
### Bulanık Mantık

Bulanık mantık, klasik ikili mantığın tamamen doğru ve tamamen yanlış doğruluk değerleri arasında yer alan "kısmen doğru" kavramını da kapsayacak şekilde genişletilmesi sonucunda ulaşılan bir üst kümedir. Çok net olmayan mantığa dayalı önermelerin, mantık süzgecinden geçirilerek incelenmesinin yapıldığı bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir (Zimmermann, 2012). Günlük hayatta karşılaşılan bütün belirsizliklerin rastgele karakterde olduğu düşünülmektedir. Rastgele karakterde olan olaylar genelde şans faktörüne endeksli olarak yorumlanır, fakat karşılaşılan belirsizliklerin hepsi rastgele karakterde olmamaktadır. Rastgele karakterde olmayan bu tip sözel belirsizliklerin incelenip çözümlenmesi istatistik veya ihtimaller teorisi gibi yöntemler kullanılarak yapılamamaktadır. Söz konusu varlık, kümenin elemanı '1' değerini, elemanı değil ise '0' değerini almaktadır. Bulanık mantık ise klasik kümeyi kapsayan bir yöntem ve klasik kümenin bir bakıma genişletilmesi olarak tanımlanmaktadır (Şen, 2004).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Yolcu Taşımacılığında Karar Kriterlerinin AHP Yöntemi İle Analizi Uygulaması

Çok kriterli karar verme yöntemlerinden AHP yönteminde ilk aşamada TCDD yolcularının almış oldukları hizmet düzeyinin yeterlilik derecesi amaç olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu amaç doğrultusunda kriterlere karar verilmiş ve bu kriterler alternatiflerle ilişkilendirilerek hiyerarşi oluşturulmuştur (Şekil 1). Temel kriterlerin alternatiflere göre ağırlıklı yüzdelik değerleri oluşturulmuştur (Çizelge 1).



Şekil 1. AHP hedef, kriter ve alternatiflerin hiyerarşisi

Çizelge 1. 7 Temel kriterin, alternatiflere göre ağırlıklı yüzdelik değerleri

	Zaman	Konfor	Fiyat	Güvenlik	Ulaşım	Hijyen	Personel
Stabil	0.812	0.710	0.383	0.961	0.759	0.361	0.833
İyileştirme	0.165	0.282	0.477	0.033	0.204	0.227	0.130
Yenileme	0.023	0.008	0.140	0.006	0.037	0.412	0.037
Sütun toplamı	1	1	1	1	1	1	1

AHP yönteminde kriterlerin birbirlerine göre, göreceli olarak, ikili karşılaştırmaları yapılmıştır (Çizelge 2). Saaty (2008) tarafından geliştirilen ve ikili karşılaştırmalarda kullanılan ölçekte, kriterlere 1

ile 9 arasında değerler beş uzman mühendis tarafından verilmiştir. Bu değerler tayin edildikten sonra kriterler arası AHP matrisi oluşturulmuştur.

Çizelge 2. Kriterler arası AHP ikili karşılaştırmalar matrisi

	Zaman	Konfor	Fiyat	Güvenlik	Ulaşım	Hijyen	Personel
Zaman	1.000	0.200	0.333	0.143	2.000	3.000	5
Konfor	5.000	1.000	3.000	0.333	5.000	6.000	7
Fiyat	3.000	0.333	1.000	0.200	3.000	5.000	7
Güvenlik	7.000	3.000	5.000	1.000	5.000	7.000	9
Ulaşım	0.500	0.200	0.333	0.200	1.000	3.000	5
Hijyen	0.333	0.167	0.200	0.143	0.333	1.000	3
Personel	0.200	0.143	0.143	0.111	0.200	0.333	1
Sütun top.	17.033	5.043	10.010	2.130	16.533	25.333	37

Çizelge 3. Parametrelerin birleştirilmiş ağırlıkları

	Zaman	Konfor	Fiyat	Güvenlik	Ulaşım	Hijyen	Personel	AHP puanı	Sıra
Stabil	0.067	0.170	0.055	0.384	0.055	0.014	0.019	0.764	1
İyileştirme	0.014	0.068	0.068	0.013	0.015	0.009	0.003	0.190	2
Yenileme	0.002	0.002	0.020	0.002	0.003	0.017	0.001	0.046	3



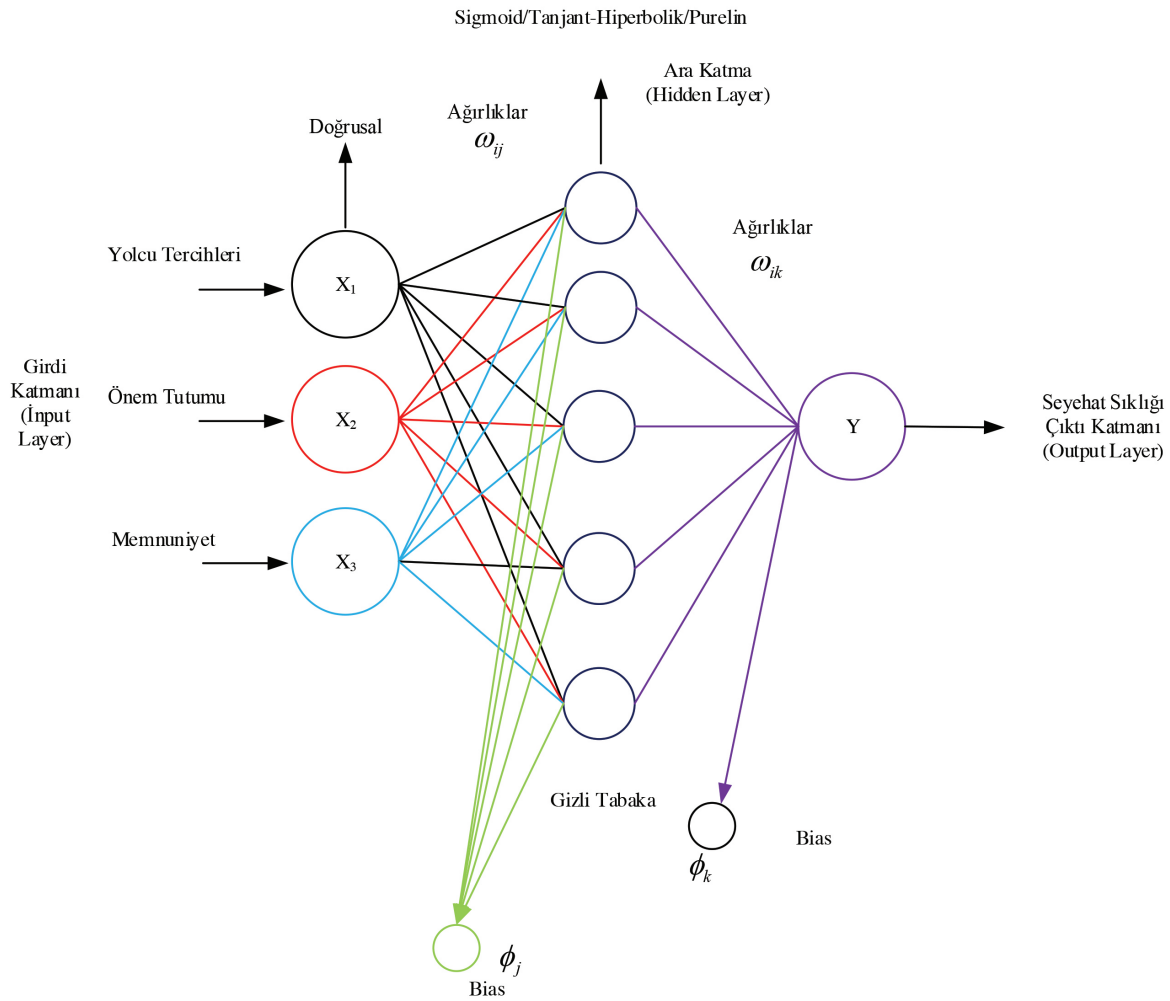
Demiryolu yolcu taşımacılığındaki tüm kriterlerin AHP puanları dikkate alındığında, “Güvenlik Kriteri” parametresi en önemli kriter olarak bulunmuştur (Çizelge 3). Benzer şekilde, Hundal ve Kumar (2015) Hindistan Demiryolları için yaptığı çalışmada, güvenlik kriterini en önemli kriter olarak belirlemiştir.

### Seyahat Sıklığının YSA İle Modellenmesi

Şekil 2’de verilen ağ mimarisi ile TCDD ulaşım sistemini kullanan yolcuların önem, tercih ve memnuniyet durumlarına göre seyahat sıklığı YSA ile modellenmiştir. Anketlere verilen cevaplar sınıflandırılmış, normalize edilerek [0.1] ölçeğine dönüştürülmüştür. Matlab’de oluşturulan bir yazılım ile input tabakasında 3 nöron, çıktı tabakasında seyahat sıklığı tek nöron, gizli tabakadaki nöron sayısı ise

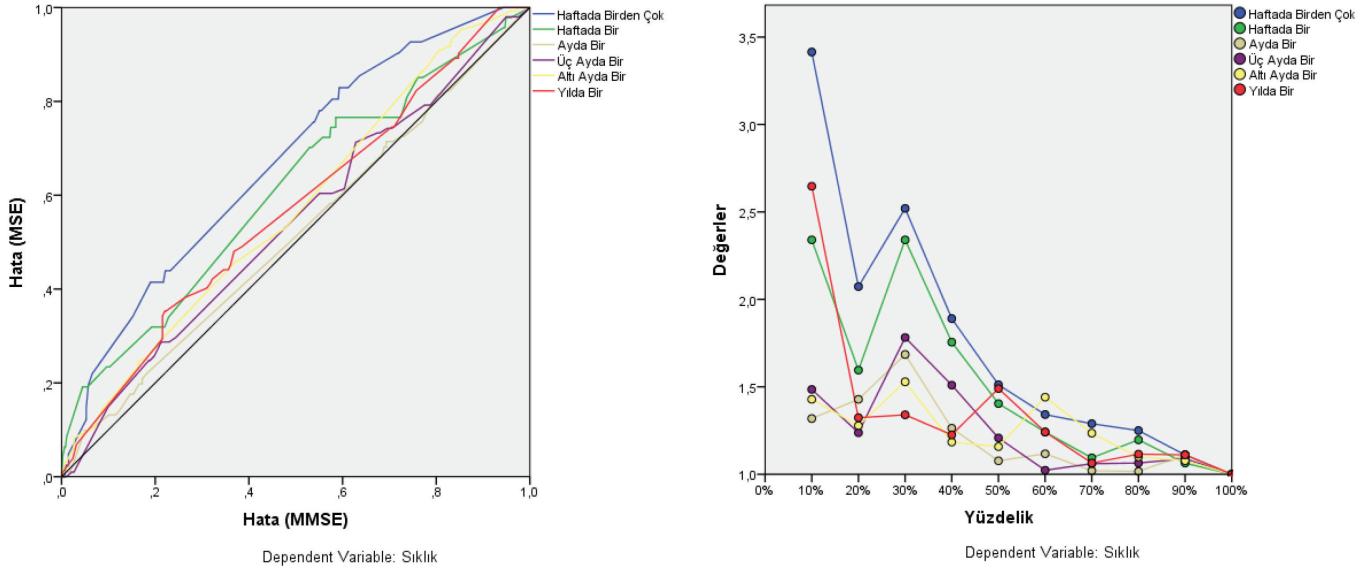
iterasyon ile optimize edilerek ağ mimarisi tasarlanmıştır. Bu yazılım, 1000 iterasyon yapan ve optimumum ağ mimarisi sonucunu transfer fonksiyonları (tansig-purelin-logsig), eğitim fonksiyonları (trainbr-trainlm) ve gizli tabakadaki nöron sayısı (1.2.3.4....n) arasında döngü yaparak tasarlamaktadır.

Yazılımın diğer özellikleri ise oluşturulan ağda performans belirleme kistası olarak ortalama karesel hatayı alması, iterasyon sayısını isteğe bağlı olarak değiştirebilmesi ve ağı eğitimi istenilen hassasiyette sonlandırabilmesidir (Bayata ve Hattatoğlu, 2010). Bu çalışmada kullanılan alternatif ağ yapıları, girdi - gizli - çıktı tabakasındaki nöron sayısı, eğitim fonksiyonu, tabakalardaki transfer fonksiyonları,  $R^2$ , KOH ve ABK değerleri de MS Excel programında okutulmuştur.



Çok tabakalı geri beslemeli en küçük kareler yöntemi

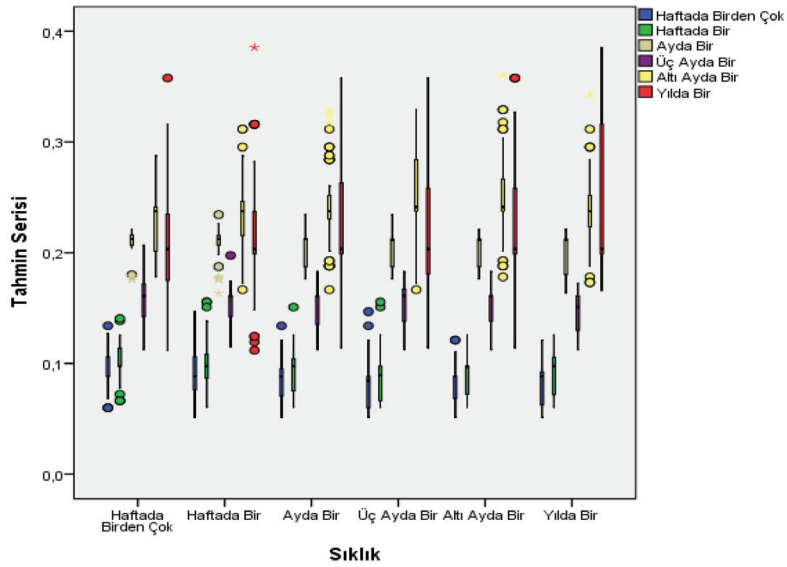
Şekil 2. YSA ağ mimarisi



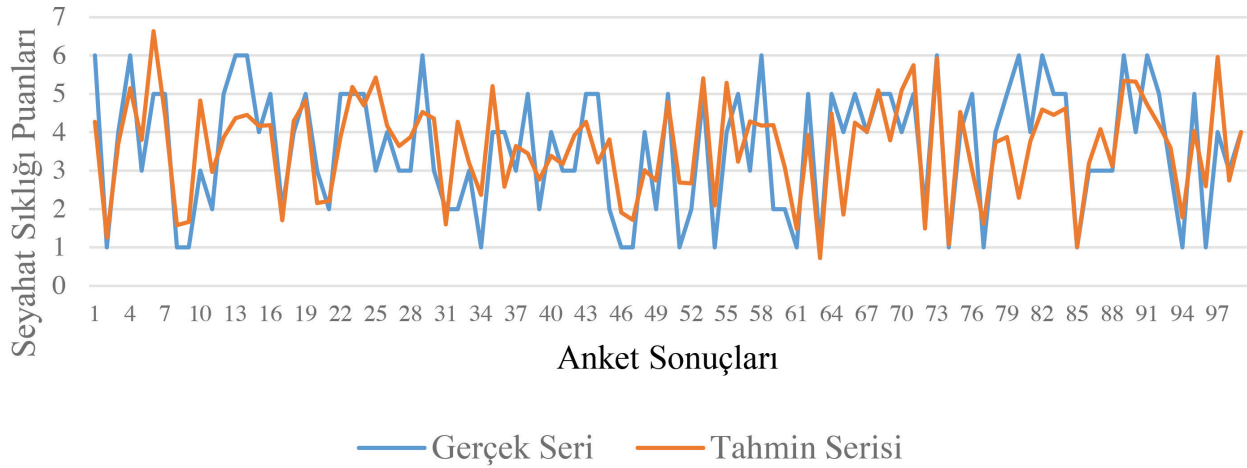
Şekil 3. YSA Seyahat sıklığı modeli sonucunda uyum grafikleri

Şekil 3 incelendiğinde seyahat sıklığına verilen cevapların ortalama hata değerlerinin YSA sonuçlarına göre dağılımı ve yüzelik değerler görülmektedir. Ağın

testi sonucu bulunan uyum ve serpilme grafikleri Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Tahmin serisi ile seyahat sıklığı dağılım grafiği



Şekil 5. Tahmin serisi ile seyahat sıklığı dağılım grafiği

Şekil 5'te ağız tahmin seri ile seyahat sıklığı orijinal serisinin uyum grafiği verilmiştir. YSA ile elde edilen modelin matris şeklinde gösterimi aşağıda denklem (1) ve (2)'de verilmiştir.

$$Y(t) = \{v\}_{1 \times 3} \left( \tan \text{sig} \left( [w]_{3 \times 2} \begin{bmatrix} p_i \\ r_j \end{bmatrix}_{2 \times 1} + \{\phi\}_{3 \times 1} \right) \right) + \{\phi_0\}_{1 \times 1} \quad (1)$$

$$Y(t) = [0.5745 \quad 0.2600 \quad 0.6449] \left( \tan \text{sig} \left( \begin{bmatrix} -0.5703 & 0.0519 \\ -0.2578 & 0.0235 \\ -0.6401 & 0.0589 \end{bmatrix}_{3 \times 2} \begin{bmatrix} p_i \\ r_j \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -0.0443 \\ -0.0200 \\ -0.0497 \end{bmatrix} \right) \right) - [0.0768] \quad (2)$$

Matlab yazılımı sonucunda 985.iterasyonda optimum sonuç bulunmuştur. Giriş-gizli-çıkış tabakalarında tanjant sigmoid fonksiyonunun kullanıldığı, gizli tabakada 8 nöronunun olduğu AIC değerinin (53.73246) minimum olduğu ağ yapısı en uygun ağ yapısı olarak bulunmuştur. KOH'nın en küçük olduğu bu ağ sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. YSA modeli için belirleme kriterleri

	Eğitim Seti	Test Seti		
Yöntem	R <sup>2</sup>	KOH	R <sup>2</sup>	KOH
YSA	0.74	0.0259	0.79	0.02187

### Çok Değişkenli Regresyon

TCDD yolcularının tercih sebepleri, önem tutumları ve memnuniyet davranışları puanlarının seyahat sıklığı üzerindeki etkilerine ait analiz ve sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir.

**Çizelge 5.** TCDD yolcularının tutum ve davranış düzeylerine ilişkin çoklu regresyon analizi sonuçları

Seyahat Sıklığı	B	SHb	$\beta$	t	p
Sabit	3.467	0.205		16.897	0.000
Tercih	0.234	0.035	0.275	6.611	0.000
Memnuniyet	0.534	0.028	0.458	3.456	0.000
Önem	-0.166	0.036	-0.189	-4.549	0.000
R=0.65 R <sup>2</sup> =0.42	p=0.000				

Yolcuların memnuniyetlerinin, tercih ve önem tutumları üzerindeki etkisi incelendiğinde (Çizelge 5), tercih ve önem tutumu puanlarının, memnuniyetin (R<sup>2</sup>=0.42) toplam varyansının yaklaşık olarak %42'sini açıkladığı görülmektedir. Regresyon eşitliği incelendiğinde ise tercih ölçeğindeki bir

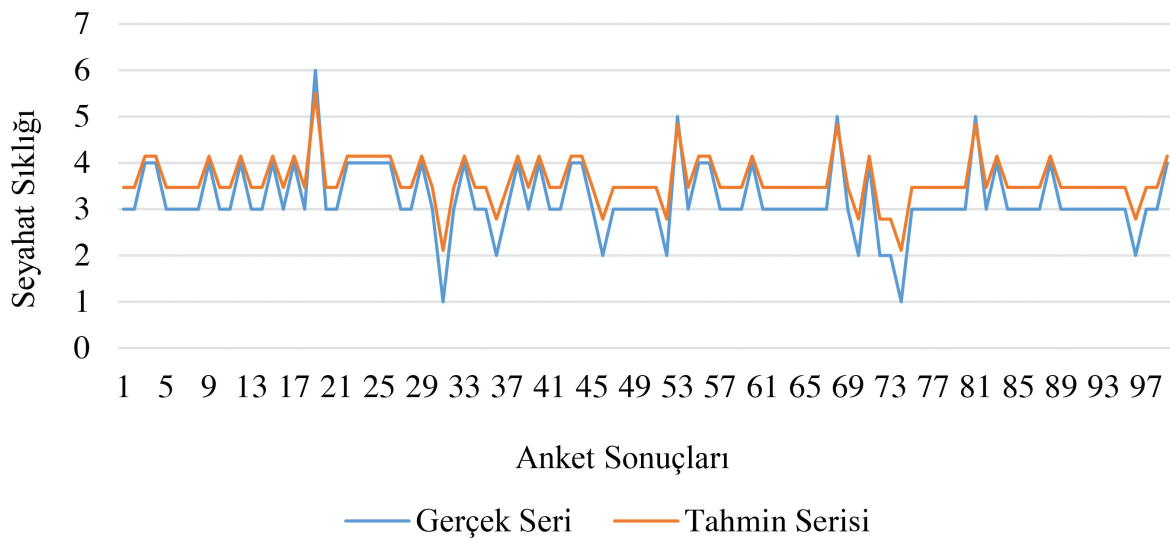
birimlik artışın seyahat sıklığında 0.234'lük bir artışa, önem tutumu ölçeğindeki bir birimlik artışın seyahat sıklığında -0.166'lık bir azalışa, memnuniyet ölçeğindeki bir birimlik artışın seyahat sıklığında 0.534'lük bir artışa neden olduğu görülmektedir (Denklem (3), (4)).

$$y = \beta + ax_1 + bx_2x + cx_3 \quad (3)$$

$$y = 3.467 + 0.534x_1 + 0.234x_2 - 0.166x_3 \quad (4)$$

Regresyon denklemi incelendiğinde model istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (F=34.813; p<0.05). Modeldeki bağımsız değişkenlerin katsayıları ve sabit terim istatistiksel olarak anlamlı bulunmuş

model geçerli sayılmıştır (t=16.897; p<0.05). (t=-4.549; p<0.05) (t=3.456; p<0.05). (t=-4.549; p<0.05). Şekil 6'da ÇDR uygulaması sonucu uyum grafiği verilmiştir.

**Şekil 6.** ÇDR Uygulaması gerçek seri ile tahmin serisi uyum grafiği

### Bulanık Mantık

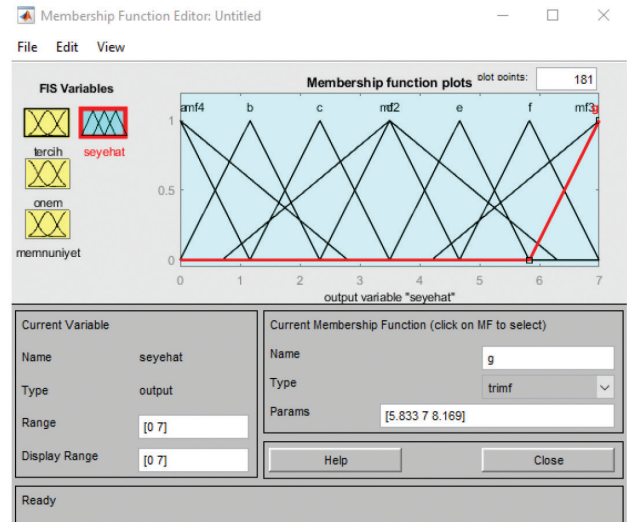
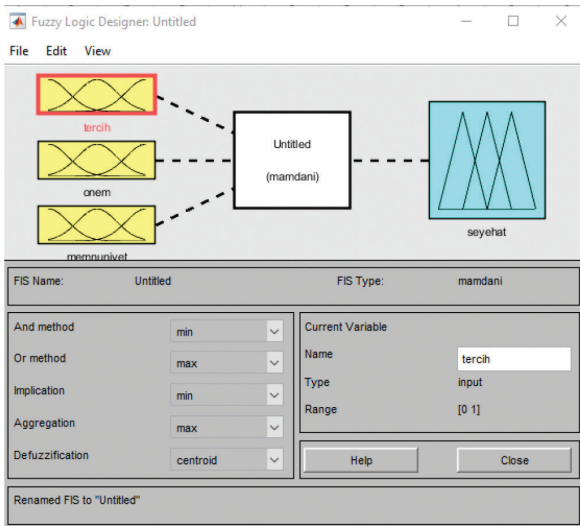
Problemi tanımlamak amacıyla, yolcuların seyahat sıklığını belirlemek için bir fuzzy kontrolör yapısı oluşturmak istenmiştir (Çizelge 6). Seyahat sıklığını

etkileyen üç davranış ve tutum etmeni bulunmaktadır. Tercih, önem, memnuniyette verilen cevapların seyahat sıklığını nasıl etkilediği, bulanık mantık yöntemi ile analiz edilmiştir.

Çizelge 6. Bulanık mantık kontrolör yapısı (kural tablosu)

Tercih	Önem					Memnuniyet
	1 Kesinlikle Katılmıyorum	2 Katılmıyorum	3 Kararsızım	4 Katılıyorum	5 Kesinlikle Katılıyorum	
1 Kesinlikle Katılmıyorum	g	g	g	f	f	5 Hiç Memnun Değilim
2 Katılmıyorum	g	f	e	e	f	4 Memnun Değilim
3 Kararsızım	e	e	d	d	c	3 Kararsızım
4 Katılıyorum	d	c	c	b	b	2 Memnunum
5 Kesinlikle Katılıyorum	c	b	b	a	a	1 Çok Memnunum

Burada; haftada birden çok “a”, haftada bir “b”, ayda bir “c”, üç ayda bir “d”, altı ayda bir “e”, yılda bir “f”, diğer “g” olarak sınıflandırılmıştır.

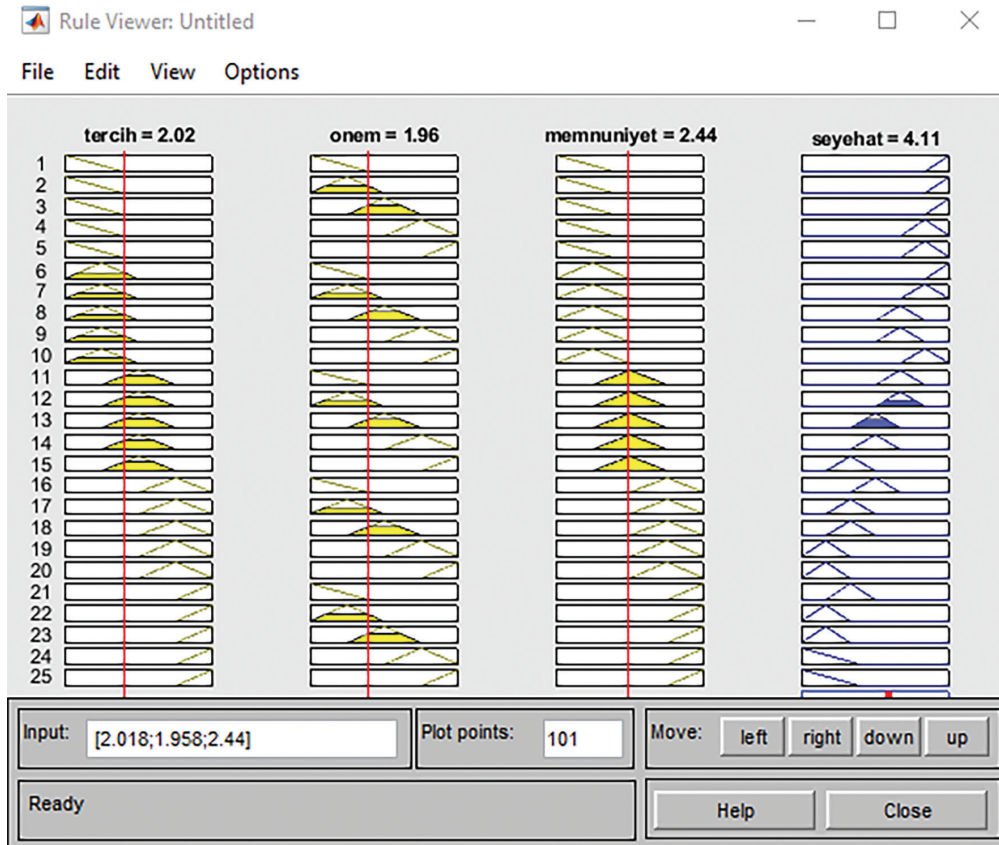


Şekil 7. Üyelik fonksiyon editörü

Cevap şıklarına göre (Kesinlikle katılıyorum, katılmıyorum, kararsızım, katılıyorum, kesinlikle katılmıyorum) şeklinde 5 adet üyelik fonksiyonu bulunmaktadır. Üçgensel bir üyelik fonksiyonu kullanılmıştır (Şekil 7). Range kısmını seyahat sıklığı

0-7 arasında sınıflandırıldığı için bu yönde bir seçim yapılmıştır. Üyelik fonksiyonu eğimleri ile ilgili herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Kural tablosu (Çizelge 5) eklenerek işlemlere devam edilmiştir.





Şekil 8. Ağırlık merkezi yöntemi ile bulanık mantık sonuç penceresi

Şekil 8’de ağırlık merkezi yöntemi ile BM sonuç penceresinde tercih, önem ve memnuniyete verilen cevaplar sonucunda seyahat sıklığındaki değişim görülmektedir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, AHP hesaplamaları sonucunda, kriterlerin önem derecelerine tutarlılık analizi uygulanmıştır. Analizin 0.1’in altında çıkması sonucu, kriterlerin önem derecelerinin tutarlı ve doğru olduğu saptanmıştır. Yedi farklı kriterlere göre stabil, iyileştirme

ve yenileme sonuçları incelendiğinde yolcuların TCDD hizmetlerinden hijyen ve fiyat kriteri hariç diğer tüm kriterlerden memnun oldukları sonucuna varılmıştır. Yani hizmetlerde iyileştirme veya yenileme istenmediği, stabil olarak devam etmesi anlaşılmıştır. Topuz (2008) çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

YSA ile ÇDR yöntemleri karşılaştırılmış, istatistiksel olarak YSA’nın daha anlamlı bir yöntem olduğu anlaşılmıştır. YSA yönteminde  $R^2$  daha yüksek, KOH daha düşük, AIC daha düşük bulunmuş, uyum grafiğinin ise daha uygun olduğu görülmüştür. Bayata ve Hattatoğlu (2010) benzer sonuçlar elde etmiştir.

Çizelge 7. Yöntem karşılaştırmaları

Yöntem	Değerlendirme Kriterleri		
	$R^2$	KOH	AIC
YSA	0.74	0.0259	53,73
ÇDR	0,42	0,35	-23,74

BM yöntemi ile seyahat sıklığı incelenmiş olup, TCDD yolcularının önem, tercih ve memnuniyet kriterlerine vermiş oldukları cevapların, seyahat sıklığını etkilediği görülmüştür.

Düşük yoğunluklu cevapların seyahat sıklığını azalttığı, yılda bir hatta daha az bir sıklıkla TCDD'yi

tercih ettikleri anlaşılmıştır. TCDD'den memnun olan yolcuların öneme verdikleri cevaplardaki pozitif artış, tercih kriterine verdikleri olumlu cevapların ve memnuniyet derecesindeki artışların, seyahat sıklığını (ayda bir, hafta bir, haftada birden çok) olumlu yönde artırdığı görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Akay A, Karas I, Sessions J, Yuksel A, Bozali N, Gundogan R, 2004. Using high-resolution digital elevation model for computer-aided forest road design. Paper presented at the The Proceedings for XXth International Society for Photogrammetry and Remote Sensing (ISPRS) Congress, Istanbul, Turkey, July.
- Alpar R, 1997. Uygulamalı çok değişkenli istatistiksel yöntemlere giriş-I: Bağırhan Yayınevi.
- Bayata HF, Hattatoğlu F, 2010. Yapay Sinir Ağları Ve Çok Değişkenli İstatistik Yöntemlerle Trafik Kaza Modellemesi. Erzincan University Journal of Science and Technology: 3(2), 207-219.
- Bayazit M, 2006. Çok değişkenli istatistik analiz ve hidrolojide uygulamaları: Su Vakfı.
- Durdudiler M, 2006. Perakende Sektöründe Tedarikçi Performans Değerlemesinde AHP ve Bulanık AHP Uygulaması.
- Gursoy M, 2010. A method for transportation mode choice. Scientific Research and Essays: 5(7), 613-624.
- Gür Ş, Hamurcu M, Eren T, 2017. Ankara'da Monoray projelerinin analitik hiyerarşi prosesi ve 0-1 hedef programlama yöntemleri ile seçimi. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences: 23(4).
- Herişçakar E, 1999. Gemi ana makine seçiminde çok kriterli karar verme yöntemleri ahp ve smart uygulaması. Gemi inşaatı ve deniz teknolojisi teknik kongresi: 99, 240-256.
- Hundal BS, Kumar V, 2015. Assessing the Service Quality of Northern Railway by using SERVQUAL Model. Pasific Bussiness Review International: 8(2), 82-88.
- Kalić M, Teodorović D, 2003. Trip distribution modelling using fuzzy logic and a genetic algorithm. Transportation Planning and Technology: 26(3), 213-238.
- Keskin D, 2007. Üniversite Öğrencilerinin Ulaşım Tercihleri Üzerinde Etkili Olan Faktörlerin Belirlenmesi: Karadeniz Teknik Üniversitesi Örneği. Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi(28).
- Liu KF, Liang H, Yeh K, Chen C, 2009. A qualitative decision support for environmental impact assessment using fuzzy logic. Journal of Environmental Informatics: 13(2).
- Özuysal M, Çalışkanelli SP, Tanyel S, 2016. Otobüs duraklarındaki yolcu iniş-biniş zamanları üzerine bir tartışma. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences: 22(6).
- Saaty TL, 2008. Decision making with the analytic hierarchy process. International journal of services sciences: 1(1), 83-98.
- Sağiroğlu Ş, Beşdok E, Erler M, 2003. Mühendislikte yapay zeka uygulamaları-1: Yapay sinir ağları: Ufuk Kitap Kırtasiye-Yayıncılık.
- Saraç T, 2004. Yapay Sinir Ağları, Seminer Projesi. Gazi Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Şen Z, 2004. Mantık ile Modelleme Prensipleri. İstanbul, Türkiye, Su Vakfı Yayınları.
- Tamer E, 2012. Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemleri İle Bursiyer Seçimi: Bir Eğitim Kurumunda Uygulama. Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi: 26(3-4).
- Tayyar N, 2010. Müşteri Memnuniyeti Tahmininde Yapay Sinir Ağları, Lojistik Regresyon Ve Ayırma Analizinin Performanslarının Karşılaştırılması. Suleyman Demirel University Journal of Faculty of Economics & Administrative Sciences: 15(1).
- Tolon M, Tosunoğlu NG, 2008. Tüketici Tatmini Verilerinin Analizi: Yapay Sinir Ağları Ve Regresyon Analizi Karşılaştırması. İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi: 10(2), 1-13.
- Topuz S, 2008. İstanbul İlindeki Toplu Taşıma Yolculuk Taleplerinin Yapay Sinir Ağlarıyla Modellenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yan X, Li J, 2014. Analysis on predict model of railway passenger travel factors judgment with soft-computing methods. Journal of Industrial Engineering and Management: 7(1), 100-114.
- Yue G, Jing L, Yuhang F, 2011. High-Speed Railway Passengers' Choices Of Travel Forecast Based On Matlab Neural Network. Paper presented at the ICEIS 2011 - 13th International Conference on Enterprise Information Systems, Beijing, China.
- Zimmermann H-J, 2012. Fuzzy sets, decision making, and expert systems (Vol. 10): Springer Science & Bussiness Media.



## Iğdır İlinin Yerel Üzümü Kırmızı Kışmışı (*Vitis vinifera* L.) Çeşidinden Polifenol Oksidazın Kısmi Saflaştırılması ve Karakterizasyonu\*

Elif Duygu KAYA<sup>1</sup>, Ayşe TÜRKHAN<sup>2</sup>, Sadiye PERAL EYDURAN<sup>3</sup>, Melekşen AKIN<sup>4</sup>

**ÖZET:** Yerel üzüm çeşidi Kırmızı Kışmışı, Türkiye'nin Iğdır ilinin Necefali köyünden toplandı ve daha sonra laboratuvara taşındı ve -20 °C'de dondurularak saklandı. Kırmızı Kışmışı'den polifenol oksidaz aseton çöktürmesi yöntemi kullanılarak 5.45 kat kısmi olarak saflaştırıldı ve karakterize edildi. 50 gr Kırmızı kışmış üzümü hücre zarlarını parçalamak için porselen havanda dövüldü. Dondurulmuş Kırmızı kışmışı üzümü %1 polietilen glikol (PEG) içeren 100 mL 50 mM sodyum asetat tamponuyla (pH 5.0) homojenize edildi. Daha sonra homojenat, 4 katlı tulbentten süzüldü ve elde edilen süzüntü 4°C'de 30 dakika 10 000 rpm'de santrifüjlendi. Santrifüjden sonra elde edilen süpernatant, buz banyosunda süpernatanın hacmine kadar soğuk aseton eklendi ve karışım proteinlerin çökeltilmesi için gece boyunca 4°C'de inkübe edildi. 4°C'de 30 dakika 10 000 rpm'de santrifüj edildikten sonra, çökelti 20 mL 50 mM sodyum asetat tamponu (pH 5.0) içinde yeniden çözündürüldü. Protein konsantrasyonu Lowry yöntemine göre belirlendi. Ham enzim özütü ve aseton çöktürmesi sonrası protein konsantrasyonları sırasıyla 7.04 ve 3.83 mg/mL olarak belirlendi. Katekol substratı kullanılarak, optimum pH ve sıcaklık değerleri sırasıyla 6.0 ve 20°C bulundu. Buna ek olarak,  $K_m$  ve  $V_{maks}$  değerleri gibi bazı biyokimyasal özellikler araştırıldı. PFO enzimi için askorbik asit, sitrik asit, sodyum metabisülfid ve benzoik asit ile inhibisyon çalışmaları yapılmış, her bir inhibitör için  $IC_{50}$  hesaplanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler, bu enzimin gıda endüstrisi için yararlı olabileceğini gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** Kırmızı kışmışı, kısmi saflaştırma, karakterizasyon, polifenol oksidaz, inhibisyon

## The Partial Purification and Characterization of Polyphenol Oxidase in Native Grape Kırmızı Kismisi Cultivar (*Vitis vinifera* L.) Grown in Iğdır Province

**ABSTRACT:** The native grape Kırmızı Kismisi cultivar was gathered from the Necefali village of Iğdır province in Turkey, and then carried into the laboratory and stored in deep-frozen at -20°C. Polyphenol oxidase (PPO) was partial purified 5.45 times using the cold acetone precipitation from Kırmızı Kismisi Grape and was characterized. 50 gr of Kırmızı Kismisi Grape were placed in a porcelain mortar and pestled in order to decompose cell membranes. The frozen Kırmızı Kismisi Grapes were homogenised by using a porcelain mortar in 100 mL of 50 mM sodium acetate buffer (pH 5.0) containing 1% (w/v) polyethylene glycol (PEG). Then homogenate was percolated through 4-fold muslin and the resulting filtrate was centrifuged for 30 minutes at 10,000 rpm at 4°C. The supernatant obtained after centrifugation was mixed with cold acetone as much as the volume of the supernatant in the ice bath and the mixture was incubated overnight at 4°C for precipitation of proteins. After centrifugation at 10,000 rpm for 30 min at 4°C, the precipitate was redissolved in 20 mL 50 mM sodium acetate buffer (pH 5.0). Protein concentration was determined according to the Lowry method. Protein concentrations of crude extract and acetone precipitation were determined as 7.04 and 3.83 mg/mL, respectively. Optimum pH and temperature values were found to be 6.0 and 20°C, respectively, using catechol as a substrate. In addition, some biochemical properties such as  $K_m$  and  $V_{max}$  values were investigated. PPO activity was inhibited from ascorbic acid, citric acid, sodium metabisulfite and benzoic acid and the  $IC_{50}$  for each inhibitor was calculated. The data obtained from this study showed that this enzyme could be useful for food industrial purposes.

**Keywords:** Characterization, Kırmızı Kismisi, polyphenol oxidase, partial purification, inhibition.

<sup>1</sup> Elif Duygu KAYA (0000-0001-9052-5924), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Ayşe TÜRKHAN (0000-0002-2195-9435), Iğdır Üniversitesi, Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Iğdır, Türkiye

<sup>3</sup> Sadiye PERAL EYDURAN (0000-0003-0884-0234), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>4</sup> Melekşen AKIN (0000-0002-9513-8365), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Iğdır, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ayşe TÜRKHAN, ayse.turkhan@igdir.edu.tr

\* Bu çalışma, 9-11 Ekim, 2017 tarihinde düzenlenen II. Uluslararası Iğdır Sempozyumunda sözlü sunum olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Polifenol oksidazlar (PFO), E.C.(1.14.18.1), meyve ve sebzelerdeki fenolik bileşikleri oksijenle yükseltgeyerek enzimatik esmerleşmeye sebep olan aktif merkezinde bakır bulunduran oksidoredüktaz sınıfı bir metaloenzimdir. Hayvanlar, bitkiler, bakteriler ve mantarlara kadar çok geniş bir yelpazede bulunurlar (Yoruk ve Marshall, 2003; Kolcuoğlu, 2012). Polifenol oksidaz enzimi, moleküler oksijen ile hidroksilasyon reaksiyonu olarak adlandırılan; monofenollerin hidroksilasyonu ile o-dihidroksifenollere yükseltgenme (monofenolaz aktivitesi) ve oksidasyon reaksiyonu olarak adlandırılan o-dihidroksifenollerin, o-kinonlara yükseltgenmesi (difenolaz aktivitesi) olmak üzere iki tür reaksiyonu katalizler. Reaksiyon sonucunda oluşan o-kinon bileşikler reaktif ara ürünlerdir ve daha sonra hızlı bir şekilde enzimatik olmayan oksidasyon reaksiyonları ile kahverengi-siyah renkteki polimer yapıda melanin pigmentlerine dönüşürler (Mason, 1948; Prota, 1988).

Enzimatik esmerleşme reaksiyonları sebze, meyve ve tahıllarda doğal olarak bulunan genellikle polifenol oksidaz enziminin neden olduğu bir oksidasyon reaksiyonudur. (Mathewson, 2000; Mcweeny, 1974). Enzimatik esmerleşme reaksiyonları gıdaların renk, lezzet ve besin kalitesini düşürerek gıdanın ekonomik değerini azaltmaktadır. Enzimatik esmerleşme reaksiyonlarının yan etkilerini ortadan kaldırmak ve istenen esmerleşmeleri optimize edebilmek için etkili yöntem, bu reaksiyonları katalizleyen polifenol oksidaz enziminin karakterize edilmesidir. Bu nedenle, enzim aktivitesine etki eden parametrelerin iyi bilinmesi gerekir. Bu durum gıda endüstrisinde, meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında uygulanan prosesleri en aza indiren uygun teknolojilerle, kişi başına düşen tüketimdeki artış, birçok ülke için ekonomik faydalar sağlayacaktır (Labuza ve ark., 1992).

Ülkemizde birçok yerde yetiştiriciliği yapılan üzüm beslenmemizde önemli bir yere sahiptir. Taze, kurutulmuş, meyve suyu, pekmez, sirke, reçel, şarap vb. birçok ürüne işlenerek kullanılır. Üzüm: İçerdiği vitamin, protein, karbonhidrat ve minerallerin yanı sıra sağlık açısından son derece önemli olan; Antosiyaninler, kateşinler, flavonoller, quersetin ve resveretrol bileşikler sayesinde Anti kanserojen, anti diyabet, bağışıklık ve sinir sistemini kuvvetlendirici, yaşlanmayı

geciktirici özelliği vardır (Çelik, 2014; Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal, Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, 2015).

Iğdırdaki necefali ve kadıkışlak köylerinde yetiştiriciliği yapılan tarihi bir üzüm çeşidi olan Kırmızı Kışmışi üzümü pembe-kırmızı rengi ve eşsiz lezzeti ile yöre halkı tarafından severek tüketilmektedir. Bu üzümün pazarlanması için taşıma, depolama ve saklama koşullarının belirlenebilmesi rol alan enzimatik esmerleşmeden sorumlu polifenol oksidaz enziminin karakterizasyonu ve inhibisyon çalışmalarının belirlenmesi önemlidir. Yapılan bu çalışmada, Kırmızı Kışmışi üzüm çeşidinden polifenol oksidaz enzimi soğuk aseton çöktürmesi ile kısmi olarak saflaştırılarak, optimum pH, optimum sıcaklık, kinetik parametreleri ve inhibitörlerin etkisi gibi biyokimyasal özellikleri araştırıldı.

## MATERYAL VE METOD

### Materyal

Polifenol Oksidaz enzim kaynağı olarak Kırmızı Kışmışi üzüm çeşidi kullanılmıştır. Iğdır ilinin yerel çeşidi olan Kırmızı Kışmışi üzümü Ağustos 2016 tarihinde toplanmış ve analizleri yapılmaya kadar -20°C saklanmıştır. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar sigma ve merck firmalarından temin edilmiştir. Aktivite ölçümlerinde UV-VIS Spektrofotometre cihazı (Agilent Cary 60) kullanılmıştır.

### Ham Enzim Özütünün Hazırlanması

Mevsiminde toplanan Kırmızı Kışmışi üzüm çeşidi kullanılmaya kadar -20°C'de derin dondurucuda bekletilmiştir. Dondurulmuş üzüm bir havanda iyice ezilerek parçalanmıştır. Ardından %1 PEG içeren 50 mM pH 5.0 asetat tamponundan 1:2 oranında ilave edilerek karıştırılmıştır (Aydemir, 2004). Dört katlı tülbentten süzülen ham enzim özütü, 4°C'de 10 000 rpm'de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası elde edilen süpernatant ham enzim özütü olarak kullanılmıştır.

### Kısmi Saflaştırma

Elde edilen süpernatanta, hacmi (1:1) kadar soğuk aseton, buz banyosunda, yavaş yavaş ilave edilmiştir. Bir gece 4°C'de bekletilen ham enzim özütü, 4°C'de 10 000 rpm'de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Süpernatant



kısım atılıp, elde edilen çökelekler çözünebildiği en az hacimde 50 mM pH 5.0 asetat tamponuyla çözülmüştür (Özen ve ark., 2004).

### Protein Tayini

Protein tayini Lowry metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Lowry ve ark., 1951). Protein Standardı olarak sığır serum albümin (BSA) kullanılmıştır. 650 nm'de absorbanlar okunmuş ve kalibrasyon grafiği çizilerek protein konsantrasyonu hesaplanmıştır.

### Polifenol Oksidaz Enziminin Aktivite Tayini

Polifenol Oksidaz enziminin aktivitesi spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Enzim aktivitesi katekol için 500 nm absorbanstaki artışın ölçülmesiyle belirlenmiştir (Espin ve ark., 1995). Reaksiyon karışımı, 100 mM substrat çözeltisi ile eşit hacimde 10 mM MBTH çözeltisi ve 20 µl DMF (orijinal şişeden kullanıldı) içeren reaksiyon karışımı sodyum asetat tampon (50 mM pH 5.0) çözelti ile 950 µl'ye tamamlandıktan sonra karışıma 50 µl enzim özütü ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Enzim çözeltisinin konulmadığı reaksiyon da kör olarak kullanılmıştır. 1 dakika boyunca belirtilen dalga boyunda absorbandaki artış izlenmiş ve aktivite hesabı yapılmıştır.

Bir ünite PFO aktivitesi; 1 ml reaksiyon karışımında bir dakikadaki 0.001 absorban artışına neden olan enzim miktarı olarak, PFO'nun spesifik aktivitesi ise; 1 mg protein başına aktivite (ünite) olarak tanımlanmıştır (Galeazzi ve Sgarbieri, 1981).

### pH Etkisi

PFO aktivitesi üzerine pH'nın etkisini incelemek amacıyla Mcilvaine tamponu (pH 3.0-7.0) ve Tris-HCl (pH 8.0) (Öz ve ark., 2013) tampon sistemleri ve substrat olarak katekol kullanılarak aktivite tayinleri yapılmıştır (Colak ve ark., 2005). %Bağıl aktivite-pH grafiği çizilmiştir. Böylece enzimin en etkin çalıştığı pH değeri belirlenmiştir.

### Sıcaklık Etkisi

PFO'nun optimum sıcaklığının belirlenmesi için, 5-80°C sıcaklık aralığında 10°C'lik artışlarla aktivite tayinleri gerçekleştirilmiştir. Tampon ve substrat çözeltisinden oluşan karışım, 5-10°C aralığında soğutmalı inkübatörde, 20-80°C aralığında ise Thermoblok'ta 5 dakika inkübe edilmiştir. Reaksiyon

karışımına MBTH, DMF ve saf enzim çözeltisi ilave edildikten sonra PFO aktivitesi, mümkün olduğunca hızlı bir şekilde ölçülmüştür (Dincer ve ark., 2002). %Bağıl aktivite-sıcaklık grafiği çizilerek optimum sıcaklık belirlenmiştir.

### Enzim Kinetiği

PFO aktivitesi üzerine substrat konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere, nihai konsantrasyonu 0.5-10 mM aralığında değişen katekol çözeltisi, uygun konsantrasyonda PFO ve aktivite tayininde kullanılan diğer çözeltiler kullanılarak optimum pH'da reaksiyon karışımı hazırlanmıştır. Optimum şartlar altında enzim aktivitesi tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hız değerleri hesaplanmış ve Lineweaver-Burk grafiği çizilerek  $K_m$  ve  $V_{maks}$  değerleri belirlenmiştir (Lineweaver ve Burk, 1934).

### İnhibitör Etkisi

PFO aktivitesi üzerine inhibitör etkisi, PFO'nun bilinen inhibitörlerinden askorbik asit (0.02-0.06 mM), sodyum metabisülfid (0.1-0.5 mM), sitrik asit (30-70 mM) ve benzoik asit (2.0-10.0 mM) substrat olarak da katekol kullanılarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda, katekolün inhibisyon sonrasında kalan yüzde aktivitesine karşılık, inhibitör konsantrasyonundan çizilen grafikten, %50 aktivitenin korunduğu değere karşılık gelen inhibitör konsantrasyonu,  $IC_{50}$  değeri olarak belirlenmiştir (Colak ve ark., 2005).

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### Kısmi Saflaştırma

Çalışmamızda kullandığımız Kırmızı Kışmı üzüm çeşidinden hazırlanan ham enzim özüt ve aseton çöktürmesi sonrası kısmi olarak saflaştırılan enzim özütlerinde 500 nm'de spektrofotometrik olarak enzim aktivite tayinleri ve Lowry yöntemiyle protein tayinleri yapılmıştır. Bu tayinler sonucunda polifenol oksidaz enzimi 59.33 verimle 5.45 kat kısmi olarak saflaştırıldığı tespit edilmiştir (Çizelge 1). Aseton çöktürmesi sonrası polifenol oksidaz *Lactarius eucalypti*'dan 3.01 kat (Kuyumcu, 2014) ve *Macrolepiota gracilentia*'dan 5.7 kat (Kolcuoğlu, 2012), amonyum sülfat çöktürmesi sonrası ise polifenol oksidaz Nevşehir patatesi'nden (*Solanum Tuberosum* L) 21.594 kat (Tozak, 2013), *Lactarius salmonicolor*'dan 3.96 kat (Dedeoğlu, 2009) kısmi olarak saflaştırılmıştır.

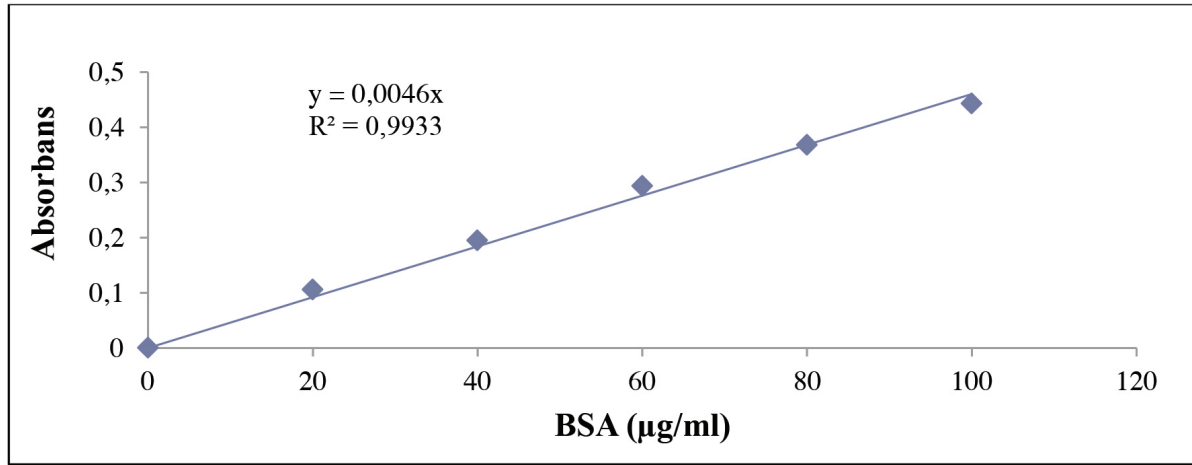
**Çizelge 1.** Kırmızı Kışmışi üzüm çeşidinden PFO'nun kısmi saflaştırma profili

Saflaştırma Basamağı	Hacim (ml)	Protein (mg/ml)	Toplam Protein (mg)	Aktivite (U/mL.dak)	Toplam Aktivite	Spesifik Aktivite (U/mg)	Verim	Saflaştırma Katsayısı
Ham Özüt	100	7.04	704	774	77400	110	100	1
Soğuk Aseton Çöktürmesi	20	3.83	76.6	2296	45920	599	59.33	5.45

### Protein Tayini

Çalışmamızda kullandığımız Kırmızı Kışmışi üzüm çeşidinden hazırlanan ham enzim özütünde ve

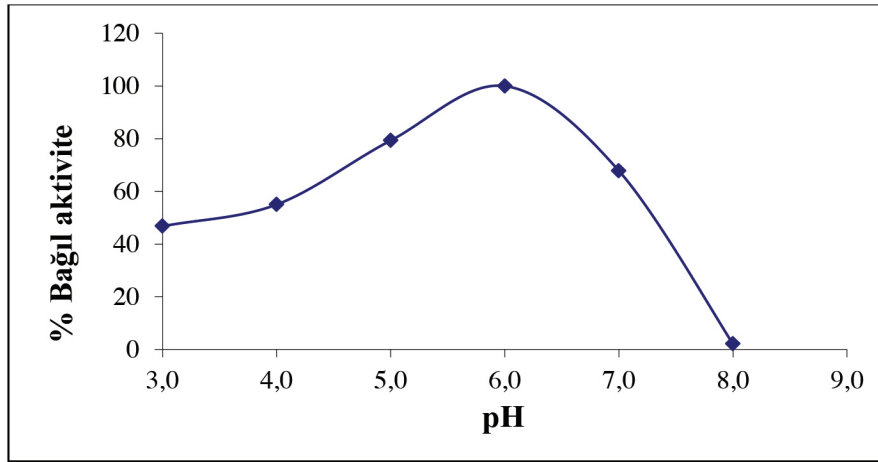
aseton çöktürmesi sonrası kısmi saflaştırılmış enzim özütünde protein tayini Lowry metodu ile belirlenmiştir (Şekil 1).

**Şekil 1.** Protein standart grafiği

### pH Etkisi

PFO aktivitesi üzerine pH etkisini belirlemek amacıyla pH (3.0-8.0) arasında farklı tamponların kullanılmasıyla ayrı ayrı aktivite tayinleri yapılmış ve %bağıl aktivite-pH grafiği çizilmiştir. PFO'nun, katekol substratı varlığında, pH 6.0 değerinde en yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon işlemlerinde pH 6.0 olan Mcilvaine tamponu kullanılmıştır (Şekil 2). Bazı literatür

çalışmalarında farklı kaynaklardan elde edilen PFO'nun katekol substratı varlığında, *Lactarius salmonicolor*'ın optimum pH 7.5 (Dedeoğlu, 2009), İzmir üzümü (*Vitis vinifera* L.)'nin optimum pH 7.2 (Önez, 2006), Nevşehir patatesi'nin (*Solanum tuberosum* L.) optimum pH 7.0 (Tozak, 2013), *Physalis peruviana* L.'nin optimum pH 5.5 (Bravo ve Osorio, 2016), patates (*Solanum tuberosum*)'in optimum pH 6.0 (Khan ve ark., 2006) olarak bulunmuştur.

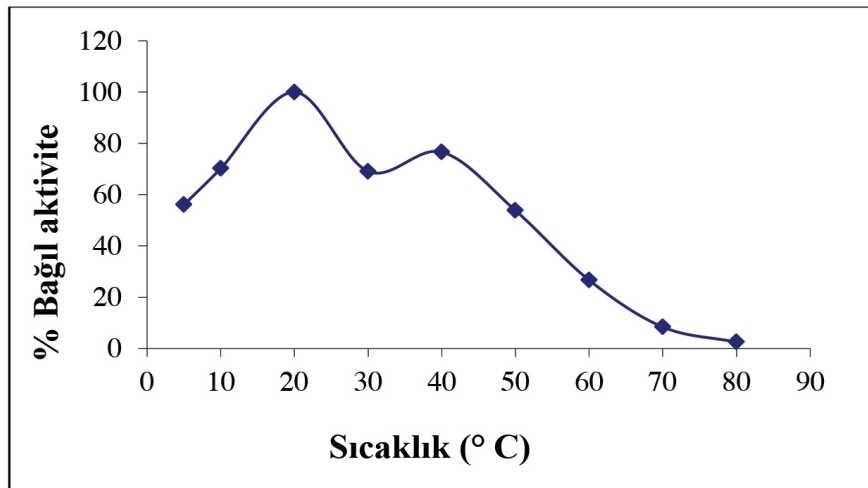


Şekil 2. Kırmızı Kışmışi üzüm PFO'nun aktivitesi üzerine pH'nın etkisi

### Sıcaklık Etkisi

PFO'nun optimum sıcaklık değerini belirlemek için 5-80°C aralığında 10'ar derece aralıklarla aktivite tayinleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık-%bağlı aktivite grafiğine çizilmiştir (Şekil 3). Bu grafiğe göre enzimin katekol substratı varlığında optimum sıcaklığı 20°C olarak belirlenmiştir. Bazı

literatür çalışmalarında farklı kaynaklardan elde edilen PFO'nun katekol substratı varlığında optimum sıcaklık değerleri, Nevşehir patatesi'nin (*Solanum tuberosum* L.) 20°C (Tozak, 2013), *Ocimum basilicum* L.'nin 40°C (Turan, 2005), armut (*pyrus elaeagrifolia*) 35°C (Ülker-Yerlitürk ve ark., 2008), *Lactarius piperatus* L.'un 20°C (Öz ve ark., 2013) olarak bulunmuştur.

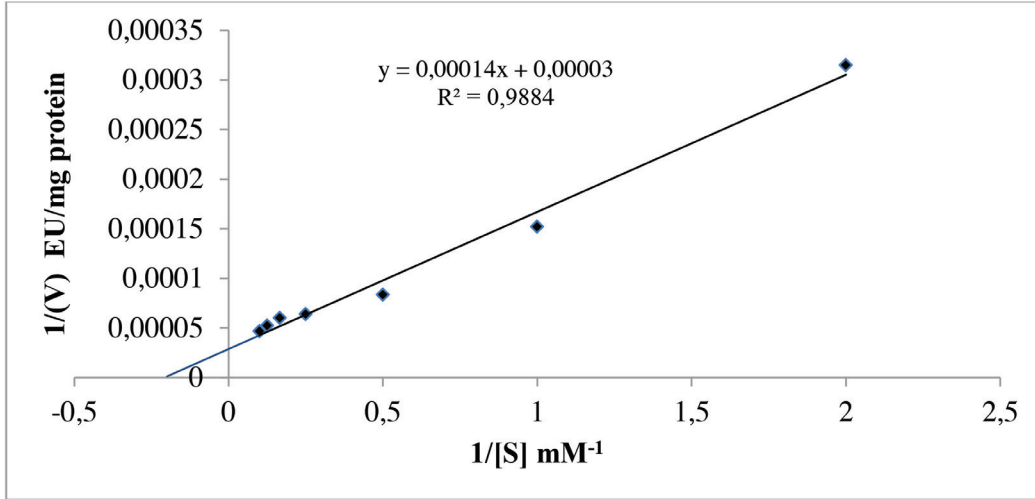


Şekil 3. Kırmızı Kışmışi üzüm PFO'nun aktivitesi üzerine sıcaklığın etkisi

### Enzim Kinetiği

PFO'ya ait bazı kinetik verileri belirlemek için, son konsantrasyonu 0.5-10 mM arasında olan katekol substratı varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, enzim aktivitesi tayin edilmiştir. Kinetik verilerin belirlenmesi için Lineweaver-Burk grafiği çizilmiştir. Enzimin katekol substratı varlığında  $V_{maks}$  ve  $K_m$

değerleri sırası ile 33333.33 EU/mg protein ve 4.8 mM olarak belirlenmiştir (Şekil 4). *Lactarius piperatus* (L.)'nın  $V_{maks}$  ve  $K_m$  25 U/mg protein ve 1 mM (Öz ve ark., 2013), *Boletus erythropus*'un  $V_{maks}$  ve  $K_m$  1430 U/mg protein ve 2.8 mM (Özel ve ark., 2010) olarak bulunmuştur.

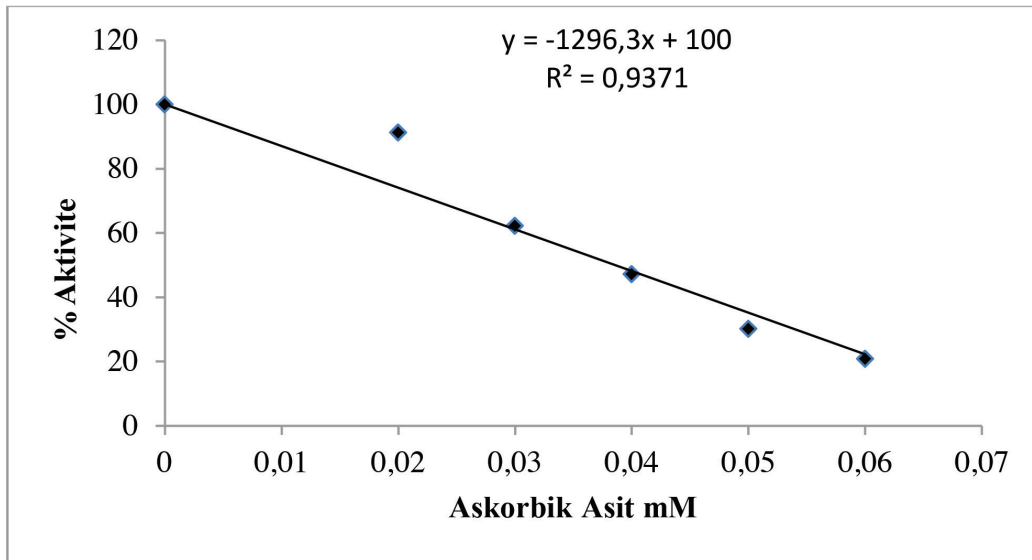


Şekil 4. Katekol varlığında polifenol oksidaz aktivitesi için Lineaweaver-Burk grafiği

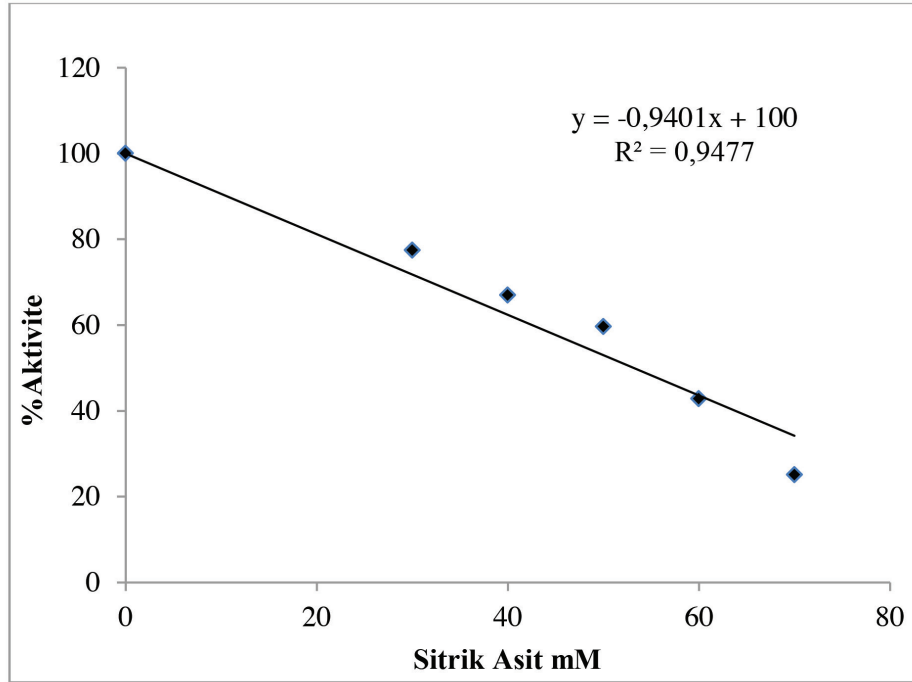
### İnhibitör Etkisi

Bu çalışmada PFO'nun yaygın inhibitörleri kullanılmıştır. Her bir inhibitörün konsantrasyonuna karşılık enzimin %aktivite grafiğe geçirilerek elde edilen eğriden, enzimin %50 aktivitesinin korunduğu değere karşılık gelen inhibitör konsantrasyonu  $IC_{50}$  değeri olarak belirlenmiştir (Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7, Şekil 8). Bulunan  $IC_{50}$  değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Buna göre askorbik asit, sitrik asit, sodyum metabisülfid

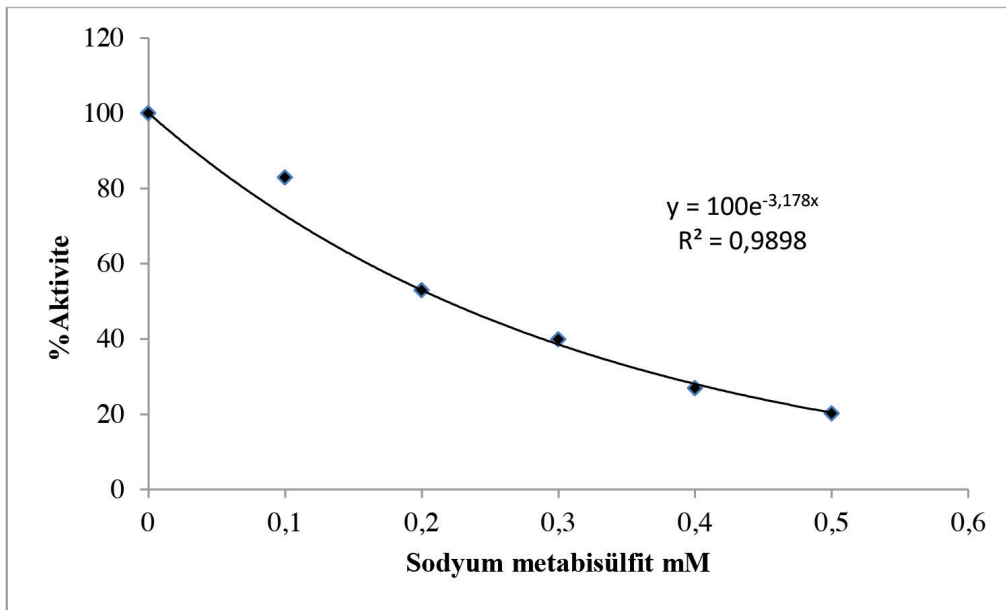
ve benzoik asit içinde en etkili inhibitörün askorbik asit olduğu tespit edilmiştir. *Lactarius piperatus* (L.) PFO'sunun katekol substratı varlığında askorbik asit, sodyum metabisülfid ve benzoik asit için  $IC_{50}$  değerleri sırasıyla, 0,019 mM, 0,035 mM ve 5,20 mM olarak bulunmuş ve çalışılan inhibitörler içinde en etkili inhibitörün askorbik asit olduğu belirlenmiştir (Öz ve ark., 2013).



Şekil 5. Kırmızı Kışmışi üzüm PFO'sunun askorbik asit ile inhibisyonu

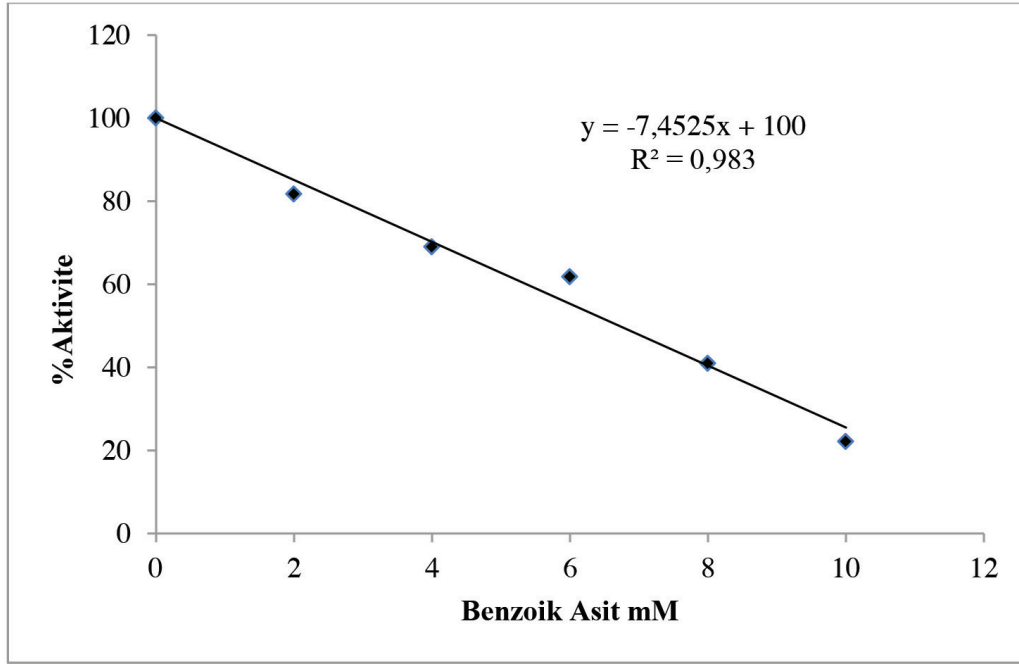


Şekil 6. Kırmızı Kışmışi üzüm PFO'sunun sitrik asit ile inhibisyonu



Şekil 7. Kırmızı Kışmışi üzüm PFO'sunun sodyum metabisülfite ile inhibisyonu





Şekil 8. Kırmızı Kışmışi üzüm PFO'sunun benzoik asit ile inhibisyonu

Çizelge 2. Kırmızı Kışmışi üzüm PFO'sunun aktivitesi üzerine bazı inhibitörlerin etkisi

Katekol	
İnhibitör	$IC_{50}$ mM
Askorbik asit	0.038
Sitrik asit	53.18
Sodyum metabisülfid	0.22
Benzoik asit	6.7

## SONUÇ

Mevcut durumda tüketim şekli sofralık, kurutmalık ve şaraplık-şıralık olarak ayrılan üzüm için alternatif tüketim yolları geliştirilmeye başlanmıştır. Üzüm suyu özellikle kırmızı, mor, siyah renkli üzümlerden elde edilen üzüm suları hem dünyada hem de Türkiye'de gerek insan sağlığı gerekse beslenme açısından önemlidir. Meyve ve sebzelerde meydana gelen PFO enzimi katalizi enzimatik kararma reaksiyonları, ürünün tat, görünüm ve besin değerini düşürdüğü bilinmektedir. Gıda teknolojistleri PFO enzimiyle ilgili olan enzimatik kararma olayı üzerinde yoğunlaşmışlardır. İstenmeyen bu tür kararma reaksiyonları enzim inaktive edilerek önlenmeye çalışılmaktadır. Yapılan bu çalışmada

Kırmızı Kışmışi üzüm'ünden PFO aseton çöktürmesiyle kısmen saflaştırılmış enzimin optimum çalışma şartları belirlenmiş ve inhibisyon çalışması yapılarak enzim aktivitesini azaltan bazı yaygın inhibitörlerin  $IC_{50}$  değerleri belirlenmiştir. Türkiyede sadece Iğdır ili'nde yetiştiriciliği yapılan ve yerel pazarda satılabilen Kırmızı Kışmışi'nden polifenol oksidaz enzimi ilk kez çalışılmıştır. Kırmızı Kışmışi üzüm çeşidinde, enzimatik kararmadan sorumlu polifenol oksidaz enziminin karakterizasyonunu ve inhibisyonunu içeren bu çalışma, üzümün depolanması sırasında dikkat edilmesi gereken parametreler için ön fikir sunmaktadır ve üzümün diğer illere taşınması, depolanması ve pazara sunulması açısından önem arz etmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Aydemir T, 2004. Partial purification and characterization of polyphenol oxidase from artichoke (*Cynara scolymus* L.) heads. *Food Chemistry*, 87;59–67.
- Bravo K, Osorio E, 2016. Characterization of polyphenol oxidase from Cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) fruit. *Food Chemistry*, 197:185–190.
- Colak A, Özen A, Dincer B, Güner S, Ayaz AF, 2005. Diphenolases from Two Cultivars of Cherry Laurel (*Laurocerasus Officinalis* Roem.) Fruits at Early Stage of Maturation. *Food Chemistry*, 90;801-807.
- Çelik H, 2014. Üzümün besin değeri. *Türkiye Tohumcular Birliği Dergisi*.
- Dedeoğlu N, 2009. Yenilebilir Mantar Türlerinden Polifenol Oksidaz Enziminin Saflaştırılması ve Karakterizasyonu, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Dincer B, Colak A, Aydın N, Kadioglu A, Güner S, 2002. Characterization of Polyphenoloxidase from Medlar Fruits (*Mespilus Germanica* L. *Rosaceae*). *Food Chemistry*, 77;1-7.
- Espin JC, Morales M, Varon R, Tudela J, Garcia-Canovas F, 1995. A continuous spectrophotometric method for determining the monophenolase and diphenolase activities of apple polyphenol oxidase. *Analytical Biochemistry*, 43;2807-2812.
- Galeazzi MAM, Sgarbieri VCJ, 1981. Substrate Specificity and Inhibition of Polyphenoloxidase from a Dwarf Variety of Banana (*Musa cavendishii*, L.). *Journal Of Food Science*, 46;1404-1406.
- Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal, Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, 2015.
- Khan AA, Akhtar S, Husain Q, 2006. Direct immobilization of polyphenol oxidases on celite 545 from ammonium sulphate fractionated proteins of potato (*solanum tuberosum*). *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 40:58-63.
- Kolcuoğlu Y, 2012. Purification and comparative characterization of monophenolase and diphenolase activities from a wild edible mushroom (*Macrolepiota gracilentia*). *Process Biochemistry*, 47;2449–2454.
- Kuyumcu İ, 2014. Yabani Ve Yenilebilir Bir Mantar Olan *Lactarius Eucalypti* O. K. Mill & R. N. Hilton' dan Polifenol Oksidazın Saflaştırılması ve Karakterizasyonu,” Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Labuza TP, Lillemo JH, Taoukis PS, 1992. Inhibition of polyphenol oxidase by proteolytic enzymes. *Fruit Processing*, 2;9-13.
- Lineweaver H, Burk D, 1934. The Determination of Enzyme Dissociation Constant. *Journal of American Chemical Society*, 56;658-661.
- Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, Randall RJ, 1951. Protein Measurement With The Folin Phenol Reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193;265-275.
- Mason HS, 1948. Chemistry of melanin Mechanism of oxidation of 3,4-dihydroxyphenylalanine by tyrosinase. *Journal of Biological Chemistry*, 72;83–99.
- Mathewson PR, 2000. *Enzymes*. Eagen Press Handbook Series, 37-38.
- Mcweeny DJ, 1974. The chemistry of non-enzymatic browning in foods and its control by sulphites. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25;735.
- Önez Z, 2006. Üzümünden (*Vitis Vinifera* L.) İzole Edilen Polifenol Oksidaz Enziminin Özelliklerinin Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Öz F, Colak A, Özel A, Sağlam-Ertunga N, Sesli E, 2013. Purification and Characterization of A Mushroom Polyphenol Oxidase and Its Activity in Organic Solvents. *Journal of Food Biochemistry*, 37:36–44.
- Özel A, Colak A, Arslan O, Yildirim M, 2010. Purification and characterisation of a polyphenol oxidase from *Boletus erythropus* and investigation of its catalytic efficiency in selected organic solvents. *Food Chemistry*, 119;1044–1049.
- Özen A, Colak A, Dincer B, Güner S, 2004. A diphenolase from persimmon fruits (*Diospyros kaki* L., *Ebenaceae*). *Food Chemistry*, 85;431–437.
- Prota G, 1988. Progress in the chemistry of melanins and related metabolites. *Medicinal Research Review*, 8;525–556.
- Tozak KÖ, 2013. Nevşehir Patatesinden (*Solanum tuberosum* L.) Polifenoloksidaz Enziminin Afinitite Kromatografisi İle Saflaştırılarak Kinetik Ve Elektroforetik Özelliklerinin İncelenmesi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Turan P, 2005. *Ocimum basilicum* L.'den Elde Edilen Polifenol Oksidaz Enziminin Saflaştırılması, Kinetik ve Elektroforetik Özelliklerinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ülker-Yerlitürk F, Arslan O, Sınan S, Gencer N, Özensoy Ö, 2008. Characterization Of Polyphenoloxidase from Wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia*). *Journal of Food Biochemistry*, 32:368–383.
- Yoruk R, Marshall MR, 2003. Physicochemical properties and function of plant polyphenoloxidase:a review. *Journal of Food Biochemistry*, 27;361–422.



## Siyah Çay (*Camellia sinensis*) Sulu Ekstraktı Kullanılarak Nanotanecikli ZnO İnce Filminin Üretilmesi ve Karakterize Edilmesi

Hakan ÇOLAK<sup>1</sup>

**ÖZET:** Nanoteknoloji, malzeme biliminin önemli bir araştırma alanıdır. Özellikle, çevre dostu yöntemler kullanılarak nanoyapılı malzemelerin üretilmesi nanoteknoloji için daha da önemli hale gelmiştir. Çinko oksit (ZnO) nanoteknoloji için öne çıkan malzemeden bir tanesidir. Bu çalışmada, siyah çayın (*Camellia sinensis*) sulu ekstraktı kullanılarak ZnO nanotanecikleri üretildi ve döndürerek kaplama sistemi ile bir cam altlık üzerine ince film olarak kaplandı. Üretilen ZnO örneğinin tanımlanması ve kristal özelliklerinin belirlenmesi x-ışını difraksiyonu (XRD) ile gerçekleştirildi. XRD verilerinden ZnO örneğinin ortalama kristal boyutu 44 nm olarak hesaplandı. ZnO örneğinin morfolojik özellikleri alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelendi ve ortalama tanecik boyutu yaklaşık 100 nm olarak ölçüldü. Üretilen ZnO örneğinin optik özellikleri mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometresi ile incelendi ve 350-1000 nm dalgaboyu aralığında % 90 üzerinde optik geçirgenlik gözlemlendi. Üretilen ZnO örneğinin elektriksel iletkenlik değerleri dört nokta dc sistemi ile ölçüldü ve sırasıyla 35 ve 550 °C ölçüm sıcaklıklarında  $1.65 \cdot 10^{-8}$  ve  $1.26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  olarak belirlendi.

**Anahtar kelimeler:** Nanomalzemeler, ZnO, siyah çay (*Camellia sinensis*), yeşil sentez yöntemi.

## Production and Characterization of Nanoparticle ZnO Thin Film by Using Black Tea (*Camellia sinensis*) Aqueous Extract

**ABSTRACT:** Nanotechnology is an important field of research in materials science. In particular, the production of nanostructured materials via environmentally friendly methods has become even more important for nanotechnology. Zinc oxide (ZnO) is one of the few materials that stand out for nanotechnology. In this study, ZnO nanoparticles were produced using black tea (*Camellia sinensis*) aqueous extract and coated on a glass substrate by a spin coating system. X-ray diffraction (XRD) system was used to characterize the produced ZnO sample and determine its crystal properties. The average crystal size of ZnO sample was calculated to be 44 nm from XRD results. Morphological properties of produced ZnO sample was examined by field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and the average particle size was measured as about 100 nm. The optical properties of the produced ZnO sample were investigated by ultraviolet-visible region (UV-VIS) spectrophotometer and optical transparency was over 90 % in the range of 300 to 1000 nm. The electrical conductivity values of the produced ZnO sample were measured by four probe dc system, and determined to be  $1.65 \cdot 10^{-8}$  and  $1.26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at the measurement temperatures of 35 and 550 °C, respectively.

**Keywords:** Nanomaterials, ZnO, black tea (*Camellia sinensis*), green synthesis method.

<sup>1</sup> Hakan ÇOLAK (0000-0001-5338-1749), Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hakan ÇOLAK, hakancolak@karatekin.edu.tr

## GİRİŞ

Nanoteknoloji, malzeme biliminin önemli bir araştırma alanıdır. Nanoteknoloji malzeme üretiminden başlayarak, mekanik, manyetik ve elektronik amaçlı işlemler gibi geniş spektrumlu bir uygulama alanına sahiptir. Nanoyapılı malzemeler farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Nanoyapılı malzemeler sahip oldukları geniş yüzey alanı nedeniyle atom benzeri davranışlar sergilemektedirler (Sirelkhatim ve ark., 2015). Sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle ZnO gibi yarıiletken malzemeler büyük ilgi çekmektedir. ZnO, oda sıcaklığında, 3.3 eV luk geniş bir bant aralığına sahiptir, doğada bol miktarda bulunmaktadır ve çevre dostu bir malzemedir (Lee ve ark., 2001). ZnO yarıiletken malzemesi ışık yayıcı diyotlar (LED), optoelektronik cihazlar, güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar (LCD), gaz sensörleri ... vb. gibi bir çok cihaz uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bagnall ve ark., 1997; Tang ve ark., 1998; Lee ve ark., 2006). Fotovoltaik uygulamalarda şeffaf iletken oksit (TCO) malzemesi olarak en yaygın kullanılan malzeme indiyum katkılı kalay oksittir (ITO). İndiyumun zehirli olması ve mevcut kaynaklarının kısıtlı olması nedeniyle alternatif TCO malzemesi arayışları başlamıştır. Ayarlanabilir elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı ZnO tabanlı ince filmler bol miktarlarda bulunan ve daha güvenli olan alternatif bir TCO seçeneğidir. Ayrıca bu malzemelerin üretimleri kolaydır ve daha düşük maliyete sahiptirler. ZnO nanotanecikler sol-jel, hidrotermal, sprey piroliz, kimyasal çökeltme ve termal bozunma gibi farklı yöntemlerle üretilebilir (Çolak ve Karaköse, 2017a). Geleneksel kimyasal sentez yöntemleri ise toksik atıkların oluşumuna sebebiyet verebilmektedirler (Sangeetha ve ark., 2011).

Endüstriyel uygulamalarda kullanılacak malzemelerin düşük maliyetle, kısa sürede ve çevre dostu olarak üretilebilmesi önem arz etmektedir. Son yıllarda nanoyapılı malzemelerin yeşil sentez yöntemi ile üretilmesi önemli bir tercih sebebi olmuştur. Yeşil sentez üretim yöntemleri basit ve ucuz olması, elde edilen nanoboyutlu taneciklerin kararlılığının yüksek olması, ürünlerin toksik olmaması ve büyük ölçekli üretim uygulamaları için elverişli olması nedeniyle öne çıkmaktadır (Sangeetha ve ark., 2011). Genellikle, yeşil sentez yöntemi bitki ekstraktları ve mikroorganizmalar gibi farklı biyolojik sistemler kullanılarak inorganik nanoyapıların üretimi için kullanılmaktadır (Çolak ve Karaköse, 2017b; Çolak ve ark., 2017; Shende ve

ark., 2017). Nanoboyutlu tanecikler daha yüksek yüzey aktivitesi ve gelişmiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Ayrıca, nanotanecikler boyut olarak küçüldükçe daha yüksek bir yüzey-hacim oranına sahip olmaktadır (Esparza-Gonzalez ve ark., 2016).

Çay, dünyada sudan sonra en çok tüketilen içecektir (Narin ve ark., 2004). Çayın faydalı etkileri, yapısında bulunan fenolik bileşiklere bağlı güçlü antioksidan aktiviteye sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Tariq ve Reyaz, 2012). Çaydaki kimyasal bileşenler arasında alkaloidler (teobromin, kafein, teofilin), polifenoller (kateşinler, flavonoidler), amino asitler, polisakkaritler, uçucu asitler, vitaminler ve lipitler bulunur (Adnan ve ark., 2013).

Bu çalışmada, geniş uygulama alanına sahip nanotanecikli ZnO ince filmi uygulama kolaylığına sahip ve çevre dostu olan yeşil sentez yöntemi ile üretilmiştir. Bu amaçla çay (*Camellia sinensis*) yapraklarının sulu ekstraktı indirgeyici ajan olarak tercih edildi. Zn-kompleks moleküllerini ihtiva eden çözelti kullanılarak döndürerek kaplama sistemi yardımıyla cam altlık üzerine ince film üretimi gerçekleştirildi. Bu şekilde çay yapraklarının sulu ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile ZnO ince film üretimi ilk kez bu çalışmada rapor edilmektedir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Siyah çay Çankırı'daki marketlerden temin edildi. Çinko kaynağı olarak  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  (% 99.9, Sigma-Aldrich, Germany) kullanıldı. Tüm deneysel işlemlerde deiyonize su (dd  $H_2O$ ) kullanıldı. Nanotanecikli ZnO ince filmi üretimi için cam altlık olarak mikroskop camı (35x10x1 mm) kullanıldı. Film kaplama işleminden önce cam altlık fırça yardımıyla deterjan ile yıkandı, sıcak musluk suyu ile durulandı, ultrasonik banyo ortamında sırasıyla etanol ve dd  $H_2O$  içinde 15'er dakika süreyle bekletildi ve son olarak yüksek saflıkta azot gazı ile kurutma işlemi gerçekleştirildi. Temin edilen siyah çay yaprakları musluk suyu ve dd  $H_2O$  ile yıkandı ve kurutuldu.

Belirli bir miktarda alınan siyah çay 100 mL hacimde dd  $H_2O$  içinde kaynatıldı, oda sıcaklığına kendiliğinden soğutuldu ve süzgeç kağıdı ile süzülde. Hazırlanan sulu siyah çay ekstraktı içine belirli miktarda  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  ilave edildi, manyetik karıştırıcı ile belirli bir sıcaklıkta son hacim 10 mL kalana kadar ısıtılarak karıştırma



işlemine devam edildi. Nihai olarak elde edilen bu çözelti yüzey temizliği yapılmış cam altlık üzerine döndürerek kaplama sistemi ile kaplandı.

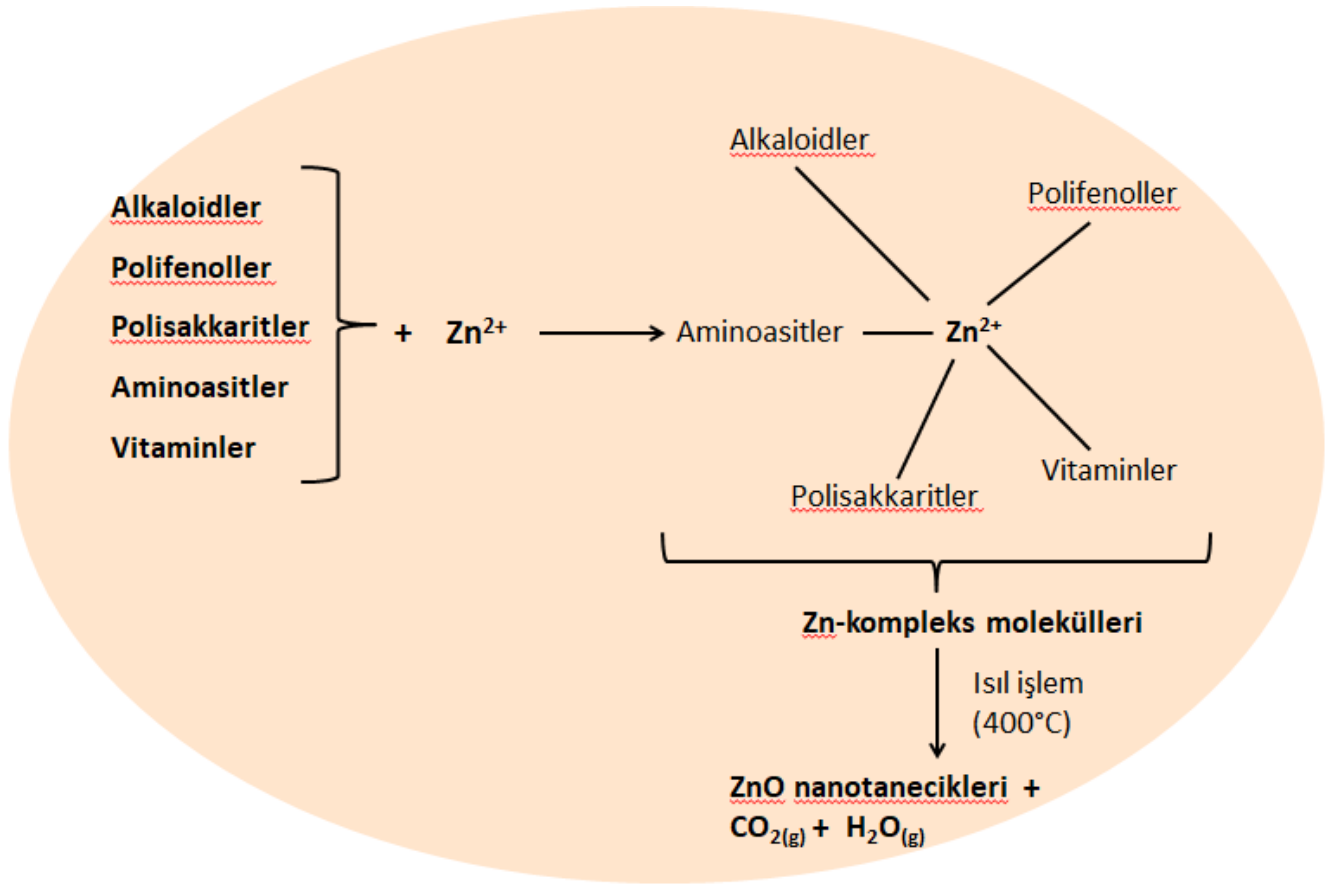
İnce film kaplama işlemi ayrıntılı olarak bir diğer çalışmada verilmiştir (Çolak ve Karaköse, 2017b). İstenilen kalınlıkta film elde edebilmek için bu kaplama işlemi döngüsü üç defa aynen tekrar edilmiştir. Elde edilen ince film yapısal, morfolojik, elektriksel ve optiksel özellikleri yönünden sırasıyla XRD (Bruker AXS D8), FE-SEM (Zeiss Ultra Plus Gemini), dört

nokta dc ve Uv/vis spektrofotometre (Rayleigh UV-2601) yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### XRD Sonuçları

Sulu çay ekstraktı ile  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın bir arada bulunduğu reaksiyon ortamı ve neticesinde ZnO nanotaneciklerinin oluşum reaksiyon mekanizması şekil 1'deki gibi şematize edilerek gösterilebilir:

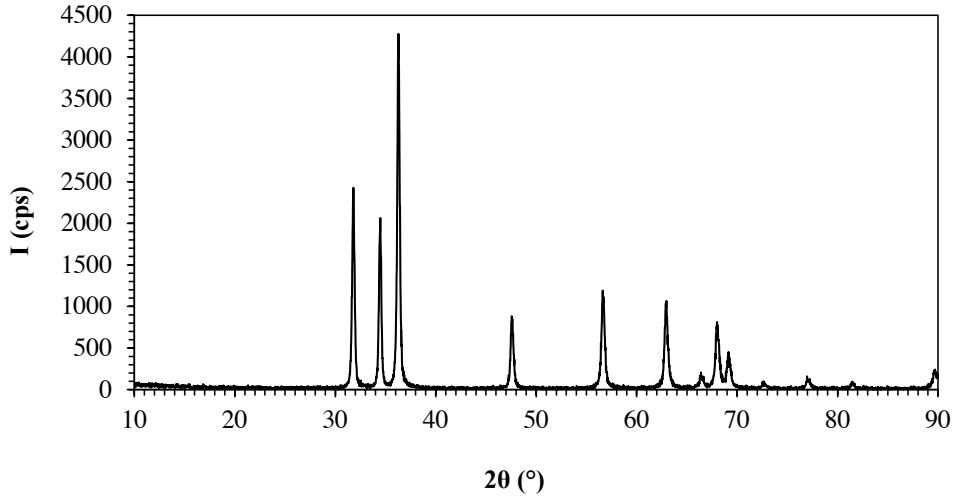


Şekil 1. ZnO nanotaneciklerin oluşumu için muhtemel reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Çolak ve Karaköse, 2017b)

Alkaloid / polifenol / polisakkarit / aminoasit / vitamin molekülleri  $Zn^{2+}$  iyonu ile reaksiyona girerek (Zn-alkaloid) / (Zn-polifenol) / (Zn-polisakkarit) / (Zn-aminoasit) / (Zn-vitamin) kompleks moleküllerini oluştururlar. Kompleks molekülleri içeren çözelti cam altlık üzerine döndürerek kaplama sistemi ile kaplandıktan sonra desikatör içinde kurutulur, daha sonra 400 °C'de ısıtılma tabi tutulur ve böylece Zn-

kompleks moleküller ZnO nanotaneciklerine dönüşür (Kumar ve ark., 2014).

Açığa çıkan  $CO_2$  (g) ve  $H_2O$  (g) molekülleri ise toksik özellik göstermezler. Bu nedenle, bu yeşil sentez yöntemi çevre dostu olarak nitelendirilebilir. Elde edilen nanotanecikli ZnO ince filminin XRD deseni şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin XRD deseni

Bu XRD deseni, hekzagonal (würtzit) birim hücre türünde indislenmiştir (PDF Card No: 2300113). Bu desendeki yüksek şiddete sahip piklerin varlığı ve zemin ışımalarına ait şiddetin çok düşük olması nedeniyle üretilen ZnO nanotaneçiklerinin kristal kalitesinin çok yüksek olduğu anlaşılmaktadır. ZnO kristalinin birim hücre sabitleri XRD verileri kullanılarak hesaplanmıştır

ve sırasıyla  $a$  ve  $c$  sabitleri 3.2528 ve 5.2112 Å olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler standart veriler ile oldukça uyumludur (PDF Card No: 2300113). XRD deseninde ikincil fazlara (veya safsızlıklara) ait pikler bulunmamaktadır. XRD deseninden elde edilen (hkl) değerleri, pik konumları ve şiddetlerine ait sonuçlar çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. ZnO örneğinin ölçülen XRD değerleri

No	h	k	l	2θ (°)	d [Å]	$I I_0^{-1}$
1	1	0	0	31,784	2,8131	56,7
2	0	0	2	34,435	2,6023	45,0
3	1	0	1	36,269	2,4748	100
4	1	0	2	47,544	1,9109	24,5
5	1	1	0	56,616	1,6244	36,1
6	1	0	3	62,860	1,4772	35,4
7	2	0	0	66,400	1,4067	4,4
8	1	1	2	67,941	1,3785	28,6
9	2	0	1	69,110	1,3580	12,6
10	0	0	4	72,621	1,3008	2,6
11	2	0	2	76,940	1,2382	4,7
12	1	0	4	81,441	1,2382	2,6
13	2	0	3	89,665	1,0934	7,9

XRD deseni verileri kullanılarak aşağıdaki Scherrer eşitliği yardımıyla ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır:

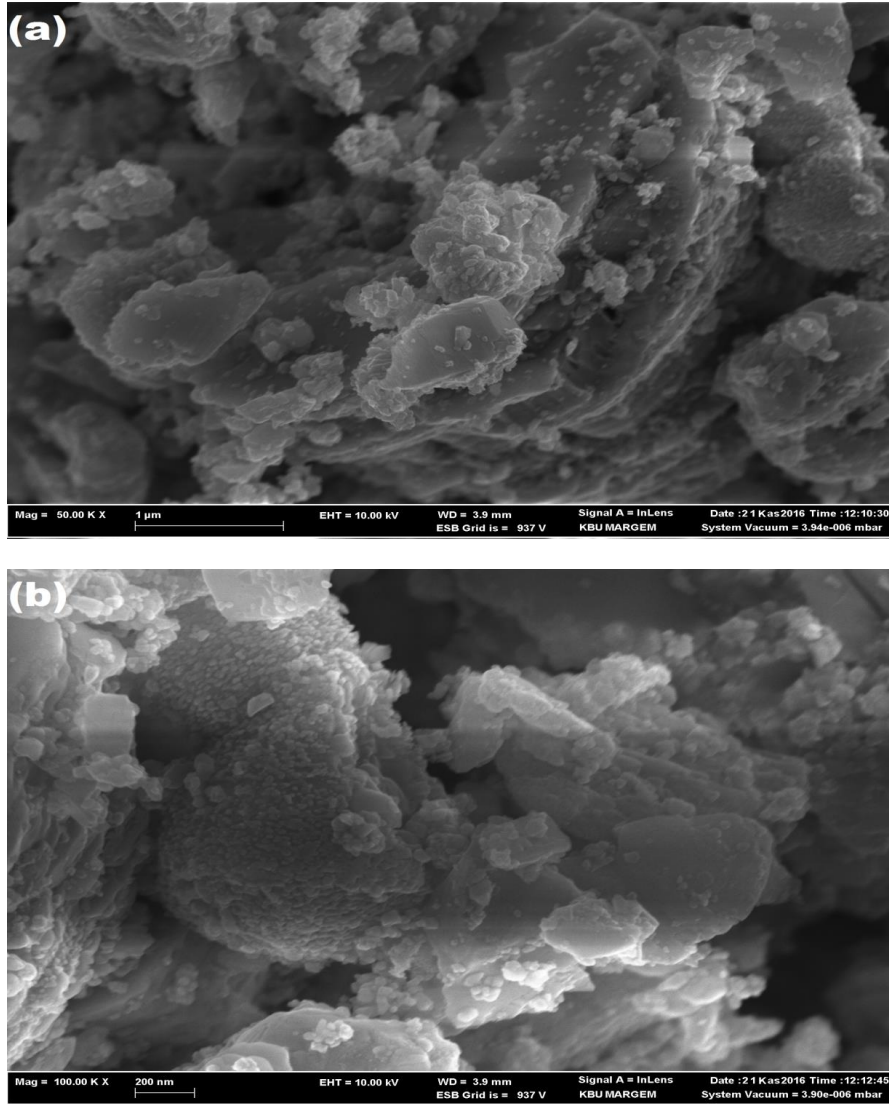
$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

burada,  $D$  ortalama kristal boyutu,  $K$  yaklaşık değeri 0.9 olan sabit bir değer,  $\lambda$  kullanılan x-ışınlarının dalga boyu ve  $\text{CuK}\alpha$  ışınması için bu değer  $1.542 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  en şiddetli pikin yarı yükseklikteki genişliği ve  $\theta$  Bragg (difraksiyon) açısıdır. Ortalama kristal boyutu  $44 \text{ nm}$  olarak bulunmuştur. Atkestanesi (*Aesculus hippocastanum*), limon (*Citrus aurantifolia*) kabuğu ve kekik (*Thymus vulgaris*) sulu ekstraktlarını kullanarak sentezlediğimiz ZnO örneklerinin ortalama kristal boyutu sırasıyla  $40$ ,  $35$  ve  $42 \text{ nm}$  olarak hesaplanmıştır (Çolak ve ark., 2017; Çolak ve Karaköse, 2017a; Çolak ve Karaköse, 2017b). Bu sonuçlarla karşılaştırıldığında siyah çay ekstraktı kullanılarak ta yeşil sentez yöntemiyle nanotanecikli ZnO örneğinin sentezlenebildiği söylenilebilmektedir. Ancak, bu durumda sentezlenen ZnO örneği biraz daha büyük kristal boyutuna sahiptir.

### FE-SEM Ölçüm Sonuçları

ZnO nanotaneciklerinin endüstriyel uygulamalar için yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri çok önemlidir. ZnO nanotanecik örneğinin farklı büyütmelerdeki FE-SEM mikro fotoğrafları şekil 3'te görülmektedir.

Bu görüntülerden, sentez aşamasında uygulanan nihai ısı işlem sıcaklığının etkisiyle ZnO-nanotaneciklerinin kümelenerek  $100 \text{ nm}$  boyutunda tanecikler oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, alınan kesit görüntüsünden cam altlık üzerindeki nanotanecikli ZnO ince filminin kalınlığı yaklaşık olarak  $210 \text{ nm}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Nanotanecikli ZnO film örneğinin farklı büyütmelerdeki FE-SEM görüntüleri

### Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

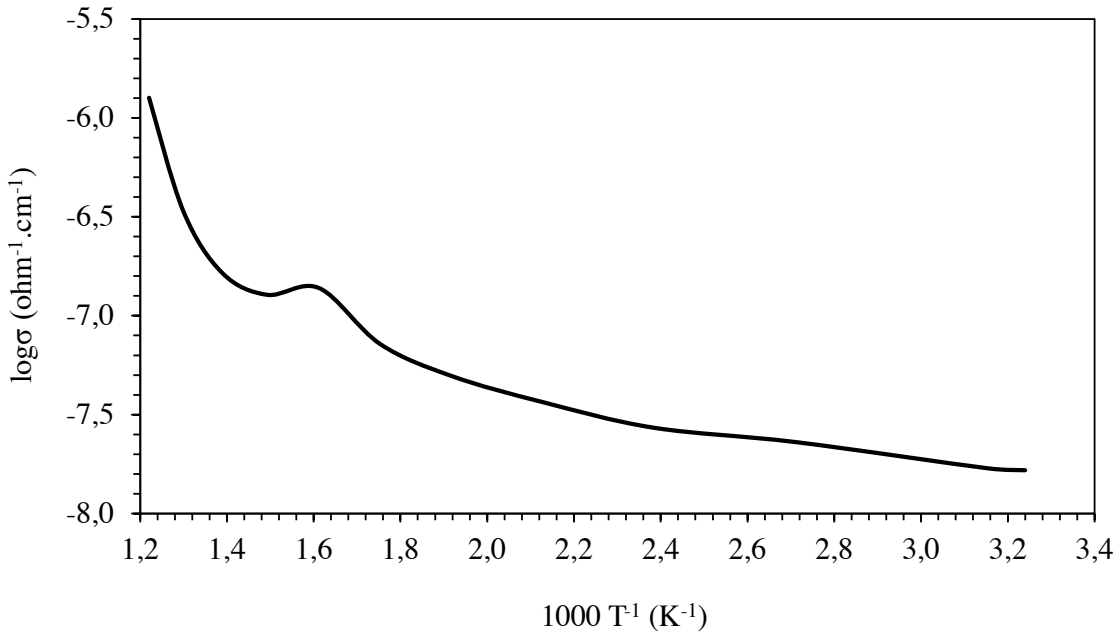
Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenliği dört nokta dc yöntemi ile ölçüldü. Hesaplamalar için aşağıdaki eşitlik kullanıldı:

$$\sigma = \frac{I}{V} G^{-1} \quad (2)$$

burada  $\sigma$  iletkenlik değeri,  $I$  akım değeri,  $V$  gerilim değeri ve  $G$  geometrik yapı düzeltme faktörüdür (Yılmaz ve ark., 2008). ZnO örneğinin elektriksel iletkenliğindeki değişim yapısı ile ilişkilidir. Ayrıca, uygulanan ısı işlem ZnO örneğinin yapısal özelliklerini ve buna bağlı olarak ta elektriksel özelliklerini değiştirmektedir (Lee ve ark., 2001; Yılmaz ve ark., 2008). Bu doğrultuda, sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen elektriksel iletkenlik ölçümleri ZnO örneğinin yapısındaki muhtemel değişiklikler hakkında önemli bilgiler vermektedir (Yılmaz ve ark., 2008). Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa karşı değişimini gösteren  $\log \sigma - 10^3/T$  grafiği şekil 4'te verilmiştir. Ayrıca, farklı ölçüm sıcaklıklarındaki

elektriksel iletkenlik değerleri çizelge 2'de verilmiştir. Şekil 4'teki grafikte nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu değişim, ZnO ince film örneğinin yarıiletken davranış sergilediğini göstermektedir.

ZnO, kristal yapısında bulunan  $O^{2-}$  boşlukları ile arayer konumlarında bulunan Zn atomları nedeniyle  $n$ -tipi bir yarıiletken malzemedir ve aynı zamanda non-stokiyometriktir (Lee ve ark., 2001). ZnO'nin elektriksel iletkenliği, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen doğal kusurların kontrol edilmesiyle ayarlanabilmektedir (Sawalha ve ark., 2009).



Şekil 4. Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişimi

Çizelge 2. Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenlik değerleri

İletkenlik $\sigma$ (ohm <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup> )	Ölçüm Sıcaklığı (°C)											
	35	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
	1,66	1,70	2,30	2,72	3,66	4,94	7,20	1,38	1,28	1,64	3,36	1,26
	*10 <sup>-8</sup>	*10 <sup>-8</sup>	*10 <sup>-8</sup>	*10 <sup>-8</sup>	*10 <sup>-8</sup>	*10 <sup>-8</sup>	*10 <sup>-8</sup>	*10 <sup>-7</sup>	*10 <sup>-7</sup>	*10 <sup>-7</sup>	*10 <sup>-7</sup>	*10 <sup>-6</sup>

Genellikle, bir yarıiletken malzemenin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla artmaktadır. Toplam elektriksel iletkenlik aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

burada  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $\sigma_0$  mutlak  $T$  sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik ve  $k$  Boltzmann sabitidir (Khan ve ark., 2016).  $E_a$  değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

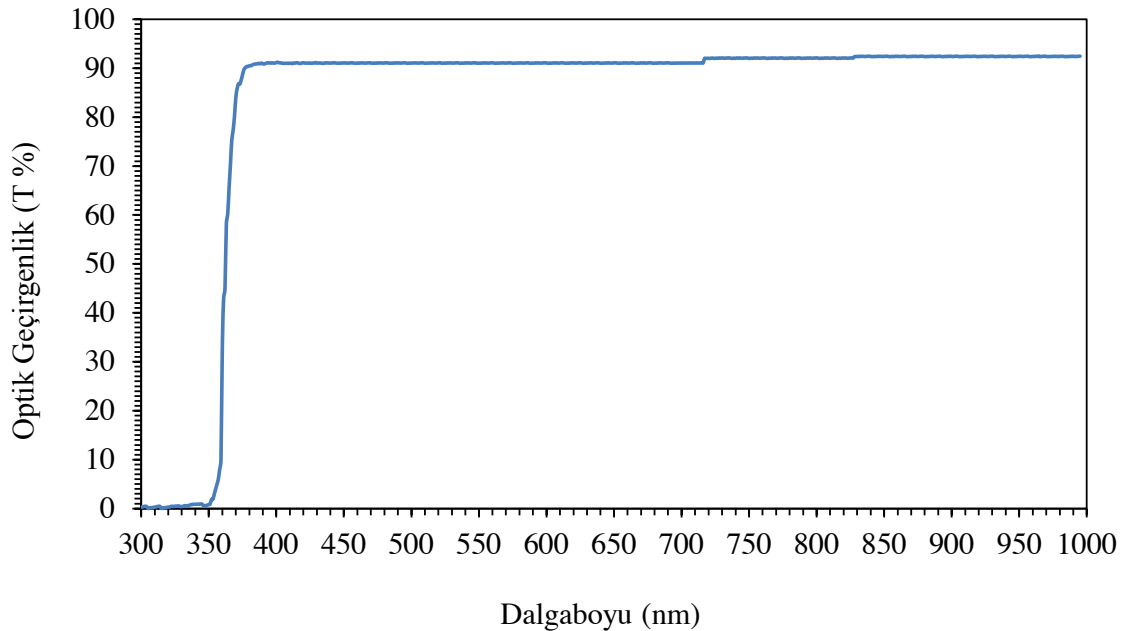
$$\log \sigma = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T} + \log \sigma_0 \quad (4)$$

$\log \sigma - 10^3/T$  grafiğinin eğimi  $-E_a/k$  ifadesine eşittir ve buradan  $E_a$  değeri 0.143 eV olarak hesaplanmıştır.

#### Optik Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Nanotanecikli ZnO ince film örneğinin 300-1000 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenliği şekil 5'te görülmektedir. Grafikten optik geçirgenliğin %

90 üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. Optik geçirgenlik değerinin yüksek olması üretilen nanotanecikli ZnO ince film örneğinin kristal kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Nanotanecikli ZnO ince film örneğinin optik geçirgenlik spektrumu

Optik band aralığı ( $E_g$ ) ile  $h\nu$  foton enerjisi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir (Hong ve ark., 2008):



$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Şekil 5'teki grafik kullanılarak nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin  $E_g$  değeri 3.39 eV olarak hesaplanmıştır ve bu sonucun literatür verileri ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir (Çolak ve Karaköse, 2017a).

## SONUÇ

Siyah çayın (*Camellia sinensis*) sulu ekstraktı kullanılarak nanotaneçikli ZnO ince film örneği

sentezlenebilmiştir. Kullanılan yöntem çevre dostu yeşil sentez yöntemidir. Hem XRD, hem elektriksel iletkenlik hem de optik geçirgenlik sonuçlarından sentezlenen nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin kristal kalitesinin yüksek olduğu ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Yeşil sentez yönteminin nanotaneçikli ZnO üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Adnan M, Ahmad A, Ahmed A, Khalid N, Hayat I, Ahmed I, 2013. Chemical Composition and Sensory Evaluation of Tea (*Camellia sinensis*) Commercialized in Pakistan, Pakistan Journal of Botany, 45 (3): 901-907.
- Bagnall D, Chen Y, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M, Goto T, 1997. Optically Pumped Lasing of ZnO at Room Temperature Applied Physics Letters, 70 (17): 2230-2232.
- Çolak H, Karaköse E, 2017a. Green Synthesis and Characterization of Nanostructured ZnO Thin Films Using *Citrus aurantifolia* (Lemon) Peel Extract by Spin Coating Method, Journal of Alloys and Compounds, 690: 658-662.
- Çolak H, Karaköse E, 2017b. Structural, Electrical and Optical Properties of Green Synthesized ZnO Nanoparticles Using Aqueous Extract of Thyme (*Thymus vulgaris*). Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (16): 12184-12190.
- Çolak H, Karaköse E, Duman F, 2017. High Optoelectronic and Antimicrobial Performances of Green Synthesized ZnO Nanoparticles by Using *Aesculus hippocastanum*. Environmental Chemistry Letters, 15 (3): 547-552.
- Esparza-Gonzalez SC, Sanchez-Valdes S, Ramirez-Barron SN, Loera-Arias MJ, Bernal J, Ivan Melendez-Ortiz H, Betancourt-Galindo R, 2016. Effects of Different Surface Modifying Agents on the Cytotoxic and Antimicrobial Properties of ZnO Nanoparticles. Toxicology in Vitro, 37: 134-141.
- Hong CS, Park HH, Park HH, Chang HJ, 2008. Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Film Containing Nano-sized Ag Particles. Journal of Electroceramics, 22(4): 353-356.
- Khan MI, Bhatti KA, Qindeel R, Bousiakou LG, Alonizan N, e-Aleem F, 2016. Investigations of the Structural, Morphological and Electrical Properties of Multilayer ZnO/TiO<sub>2</sub> Thin Films, Deposited by Sol-gel Technique. Results in Physics, 6: 156-160.
- Kumar B, Smita K, Cumbal L, Debut A, 2014. Green Approach for Fabrication and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2014: 523869-523875.
- Lee JB, Le HJ, Seo SH, Park JS, 2001. Characterization of Undoped and Cu-doped ZnO Films for Surface Acoustic Wave Applications. Thin Solid Films, 398-399: 641-646.
- Lee W, Kang J, Chang K, 2006. Electronic Structure of Phosphorus in ZnO. Physica B: Condensed Matter, 376-377: 699-702.
- Narin İ, Çolak H, Türkoğlu O, Soylak M, Doğan M, 2004. Heavy Metals in Black Tea Samples Produced in Turkey. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 72 (4): 844-849.
- Sangeetha G, Rajeshwari S, Venkatesh R, 2011. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Aloe Barbadensis Miller Leaf Extract: Structure and Optical properties. Materials Research Bulletin, 46 (12): 2560-2566.
- Sawalha A, Abu-Abdeen M, Sedky A, 2009. Electrical Conductivity Study in Pure and Doped ZnO Ceramic System. Physica B: Condensed Matter 404: 1316-1320.
- Shende S, Gade A, Rai M, 2017. Large-Scale Synthesis and Antibacterial Activity of Fungal-Derived Silver Nanoparticles. Environmental Chemistry Letters, 15 (3): 427-434.
- Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, Hasan H, Mohamad D, 2015. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. Nano-Micro Letters, 7(3): 219-242.
- Tang Z, Wong G, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinmura H, Segawa Y, 1998. Room-Temperature Ultraviolet Laser Emission from Self-Assembled ZnO Microcrystallite Thin Films. Applied Physics Letters, 72 (25): 3270-3272.
- Tariq AL, Reyaz AL, 2012. Phytochemical Analysis of *Camellia sinensis* Leaves. International Journal of Drug Development and Research, 4 (4): 311-316.
- Yilmaz S, Turkoglu O, Belenli I, 2008. Measurement and Properties of the Ionic Conductivity of  $\beta$ -Phase in the Binary System of  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ . Materials Chemistry and Physics, 112: 472-477.

## Glikoz Yağ Asidi Esterlerinin Bitkisel Bazlı Yenilebilir Yağların Termal Bozunmasına Etkisi

Neslihan ŞAKI<sup>1</sup>, Mustafa AKIN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Çalışma, 15 gün boyunca 60°C’de hızlandırılmış depolama testi altında standart antioksidanlar ve glukoz yağ asidi esterleri eklenmesinin ayçiçeği, mısır ve zeytinyağının termal stabilitelelerini nasıl etkilediğiyle ilgili sonuçları sunmaktadır. Çalışmada glikoz oleat ve glikoz laurat sentezlenerek karakterize edildi. Zeytin, ayçiçek ve mısır yağının yağ asidi bileşenleri GC kullanılarak belirlendi ve bütün numunelerde peroksit değeri, serbest yağ asidi oranı ve fenol içeriği saptandı. Yüksek oleik asit içeriği yenilebilir yağlarda termal bozunmayı artırdı. Glikoz oleat ve glikoz laurat bitkisel bazlı yenilebilir yağlar için bir termal oksidasyon önleyici olarak etkili olurken, glikoz oleat her türlü yağ için glikoz laurattan daha iyi antioksidan özellik gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** Bozunma, yenilebilir yağlar, glikoz esterleri, oksidasyon.

## Effect of Glucose Fatty Acid Esters on the Thermal Degradation of Vegetable Based Edible Oils

**ABSTRACT:** The study presents the results on the thermal stability of the sunflower, corn and olive oil with addition of standard antioxidants and glucose fatty acid esters under accelerated storage test at 60°C for 15 days. During the work, glucose oleate and glucose laurate were synthesized and characterized. Fatty acid compositions of olive, sunflower and corn oil were determined by using GC and in all samples peroxide value, free fatty acid value and phenolic content are specified. High oleic acid content increased the thermal degradation in edible oils. Glucose oleate and glucose laurate acted as a thermal oxidation suppressor for the vegetable based edible oils and glucose oleate showed better antioxidant properties than glucose laurate for all types of oils.

**Key words:** Degradation, edible oils, glucose esters, oxidation.

<sup>1</sup> Neslihan ŞAKI (0000-0002-2215-1622), Mustafa AKIN (0000-0003-4268-6891), Kocaeli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmit-Kocaeli, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Neslihan ŞAKI, sakineslihan1@gmail.com

## GİRİŞ

Bitkilerin tanelerinden ya da tohumlarından elde edilen yağlar genelde iki önemli kısım içerir. Bunlar; protein ve yağ kısımlarıdır. Rafine bitkisel yağlara uygulanan prosesler istenmeyen maddelerle birlikte yararlı vitamin ve antioksidanlar gibi küçük bileşenleri de uzaklaştırır (Gunstone, 2000). Yenilebilir yağ kalitesi ve stabilitesi, yağın kabul edilebilirliği ve piyasa değerini etkileyen başlıca faktörlerdir. Oksidatif stabilite, yenilebilir yağların kalitesini korumak için en önemli göstergelerden biridir (Tan ve ark.; 2002). Doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu, aroma dışı bileşiklerin gelişiminin ve gıda ürünlerinin besin değerinin azalmasının başlıca nedenlerinden biridir (Hemalatha ve Ghafoorunissa, 2007). Lipitsiz radikallerin konsantrasyonu ve lipidlerdeki doğal antioksidanların miktarı, yenilebilir yağların oksidatif strese karşı stabilitesini öngörmede önemli faktörlerdir (Choe ve Min, 2005; Lee ve ark., 2007).

Bitkisel yağların pişirme sırasında maruz kaldıkları yüksek sıcaklık uygulamaları, yağın termo oksidatif bozunmasını geciktirmek için daha verimli antioksidanların kullanılmasını gerektirir. Bu nedenle, yenilebilir yağların rafine edilmesi sırasında ve işlenmiş gıdaların üretiminde; bütil hidroksitoluen (BHT), bütillenmiş hidroksianisol (BHA), butil hidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanlar izin verilen seviyelerde (Awasthi, 2007; Kaitaranta, 1992) ilave edilir. Ancak, çalışmalar bu bileşiklerin insan sağlığı için risk oluşturduğunu ortaya koymuştur (Zhang ve ark., 2010) ve bu durum doğal antioksidanlara olan ilgiyi artırmaktadır (Akin ve ark., 2013; Zeb ve Murcovic, 2013).

Hidroperoksitler birincil oksidasyon ürünleri olup alkanlar, alkoller, aldehitler ve asitler gibi bir takım ikincil ürünler üreten, bazıları düşük eşik değerlerinde kötü koku veren kararsız bileşiklerdir. Bu ikincil oksidasyon ürünlerinin birçoğu son derece reaktiftirler (Yanishlieva ve Marinova, 2001) ve oksidatif zincir sürecini *in vivo* başlatabilirler. Bu durum kanser, ateroskleroz, kalp ve alerjik hastalıkların ilerlemesine katkıda bulunabilir (Simic ve Karel, 1980). Lipid peroksidasyon mekanizması ve bunların gıda kalitesi üzerindeki etkileri kapsamlı

olarak gözden geçirilmiştir (Frankel, 1993; Angelo, 1992).

Sebzeler pişirildiğinde daha yenilebilir ve daha sindirilebilir bir hale gelir. Bununla birlikte, ısı işlem, esas olarak lipid oksidasyonuna bağlı gıdaların besin değerinin kaybı ve protein fraksiyonunun bazı bileşenlerinde değişiklikler gibi istenmeyen modifikasyonlara yol açabilir. Lipid oksidasyonu özellikle, oksijen, enerji (UV/ısı) ve metallerin varlığında gerçekleşir. Yağ asitlerinin trigliseritler ve fosfolipitlere bağlı oksidasyon ürünlerinin biyolojik aktiviteleri sonucu damar sertliği başlangıcı ve ilerlemesi ile erken yaşlanma ile ilişkili bir dizi olumsuz etkileri oluşmaktadır. (Addis ve Warner, 1991; Maranesi ve ark., 2005). Ayrıca bu ürünlerin birçoğu, aterojeniklik, sitotoksikite ve enzim aktivitesinin modifikasyonları gibi önemli biyolojik etkilere de sahiptir (Erickson ve ark., 1978).

Şeker yağlı asit esterleri, düşük toksisitelerinin yanı sıra kokusuz ve biyolojik olarak parçalanabilen özellikleri nedeniyle de geniş bir uygulama alanına sahip olan non-iyonik yüzey aktif maddeler olarak bilinirler (Li ve ark., 2015). Şeker esterlerinin emülgatör özellikleri (Allen ve Tao, 2002), antimikrobiyal özellikler (Zhao ve ark., 2015; Furukawa ve ark., 2010), böcek aktiviteleri (Kays ve Tang, 1997) ve yağlayıcılık özellikleri (Aoshima ve ark., 2005) birçok çalışmada araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, şeker esterlerinin yenilebilir bitki bazlı yağların termal stabilitesi üzerindeki etkileri araştırılmış ve yenilebilir yağlarda oksidasyon önleyici olarak kullanılan sentetik moleküller yerine, doğal gıda ile direkt temasta insan sağlığına ve çevreye zararsız olan şeker yağ asidi esterlerinin kullanımı ile ilgili oldukça önemli sonuçlar elde edilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Şeker Yağ Asidi Esterlerinin Sentezi

Glikoz ve yağ asidi klorürlerin esterifikasyon reaksiyonu için, daha önce Allen ve Tao (2002) tarafından kullanılan yöntem bazı modifikasyonlar yapılarak uygulandı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutularak 300 mL kloroform

eklendi ve reaksiyona girmeyen şekeri ortamdan uzaklaştırmak için filtre edildi. Çözücü 80°C de vakumda uçurulduktan sonra kalan kısma 200 mL deiyonize su eklendi ve karışım ayırma hunisine alındı. Ortama 500 mL hekzan ilave edilerek çalkalandı ve ayırma hunisinde ayrılması beklendi. Daha sonra hekzan fazı alınıp evaporatörde uçurularak ürün elde edildi. Tüm reaksiyonlar, yürütücü olarak hekzan / kloroform / metanol (8: 1: 1) ve görüntüleme ajanı olarak metanol / sülfürik asit (4: 1) kullanılarak silika jel 60 plakaları üzerinde ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlendi. Sentezlenen moleküllerin FT-IR spektrumları da BRUKER TENSOR 27 spektrometre kullanılarak elde edildi.

### Yağ Numunelerinin Hazırlanması

Test edilecek her bir bitkisel yağ içerisinde ayrı ayrı glikoz oleat ve glikoz laurat 50 mg mL<sup>-1</sup> olacak şekilde 40°C de çözüldü. Pozitif kontrol olarak da her bir yağ 50 mg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonda BHT'de 40°C de çözüldü ve bir grup ta hiçbir antioksidan madde eklenmeden hazırlandı. Her üç grup ta 60°C ye ayarlanmış etüvde 15 gün boyunca depolama testine tabi tutuldu ve 0, 1, 3, 5, 7 ve 15. günlerde alınan numunelere ilgili testler uygulandı (Ghafoorunissa, 2007).

### GC Analizi

Yağ asitleri bileşimi, susuz metanol içinde 2 N KOH ile yağ asidi metil esterlerine (FAME) türevlendirildikten sonra gaz kromatografisi (GC-Shimadzu QP) ile elde edildi. Bir alev iyonizasyon detektörü (FID), SP2380 kapiler kolon (50 m x 0,25 mm boyutlarında) İD.; 0,25 µm film kalınlığı kullanıldı. Fırın sıcaklığı 40 °C'de 4 dakika ve 220 °C'de 15 dakika tutma ile 4 °C min<sup>-1</sup>'de 40 ila 220 °C'de programlandı. Analiz boyunca enjektör ve ara yüz sıcaklıkları 250 °C ve iyon kaynağı sıcaklığı 200 °C idi. Bileşiklerin tutulma endeksleri (RI), n-alkanların (C8.C24) bir karışımına göre hesaplandı. Piklerin tanımları, tutma sürelerini saf standart bileşenlerinkilerle karşılaştırabilmek için 37 Bileşen

FAME Mix (Supelco) harici standart kullanıldı (Molkentin, 2009).

### Toplam Fenol İçeriği

5g yağ, hekzan (10 mL) içerisinde çözüldü ve polar bileşimler, bir ayırma hunisi kullanılarak sulu % 60 metanol (3x20 mL) içine özümlendi. Her ekstraksiyon ikişer kez tekrarlandı. Daha sonra sulu fraksiyonlar birleştirildi, hekzan (20 mL) ile yıkandı, süzüldü ve vakum altında ~35 °C'de buharlaştırıldı. Tortu, metanol (5 mL) içinde çözüldü ve karanlıkta -20 °C'de kapaklı bir şişede saklandı. Metanolik ekstraktın bir alikotu (0,2 mL), azot altında kuruyana kadar buharlaştırıldı, su içinde yeniden çözüldü ve önce seyreltilmiş (1:10) Folin-Ciocalteu reaktifi (1 mL), 3 dakika sonra da % 7.5 sodyum karbonat (0,8 mL) eklendi. 30 dakika sonra 765 nm'de (Optimizer POP UV/Vis spektrometresi) absorbans ölçümü yapıldı ve kalibrasyon için de Gallic asit kullanıldı. Yinelenecek analizlerin sonuçları GAE (milyonda GAE başına parça) olarak ifade edildi (Koski ve ark., 2003).

### Peroksit Değerleri

Peroksit değeri, peroksit grubu biçimindeki O<sub>2</sub> molekülünün yağ molekülüne nüfuz ettiği ve yağlardaki oksidatif değişimin başlangıcını tanımlamak için kullanılır. Peroksit değeri yöntemi; hem Amerikan Petrolü Kimyacı Topluluğu (AOCS) hem de Analitik Kimyacıları Derneği'nde (AOAC), 965,33(AOAC) veya Cd-8b(AOCS) yöntemleri olarak (Lee ve ark. 2007; AOCS, 1993) bilinmektedir. Çalışmamızda yağ örneklerinin peroksit değerleri otomatik (Easy CI titrator- Mettler Toledo) titratör kullanılarak belirlenmiştir.

### Serbest Yağ Asidi İçeriği

1 g yağ, 50 ml etanol / dietil eter (1: 1 v/ v) ile seyreltildi. İndikatör olarak fenolftalein eklendi ve örnek 0,1 M KOH ile titre edildi (Von der Haar ve ark., 2015). Asit sayısı (AN), aşağıda verilen formül ile hesaplandı

$$AN(\text{mg/g}) = \frac{M(\text{KOH})(\text{mg/mmol}) \times c(\text{KOH})(\text{mmol/ml}) \times V(\text{KOH})(\text{ml})}{m(\text{oil})(\text{g})} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Hesaplanan AN'nın SYA (serbest yağ asidi)'nin kütleli yüzdesi içindeki dönüşümü aşağıdaki formülle verildi:

$$\text{FFA}[\%(\text{w/w})] = \frac{\text{M(FFA)}(\text{mg/mmol}) \times \text{AN}(\text{mg/g}) \times 0.1}{\text{M(KOH)}(\text{mg/mmol})} \quad (\text{Eşitlik 2})$$

### Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

Hızlandırılmış depolama testi öncesinde ve sonrasında viskozite ölçümleri ASTM D445-97'ye göre yapıldı. Ölçümler 40 °C viskozite banyosunda

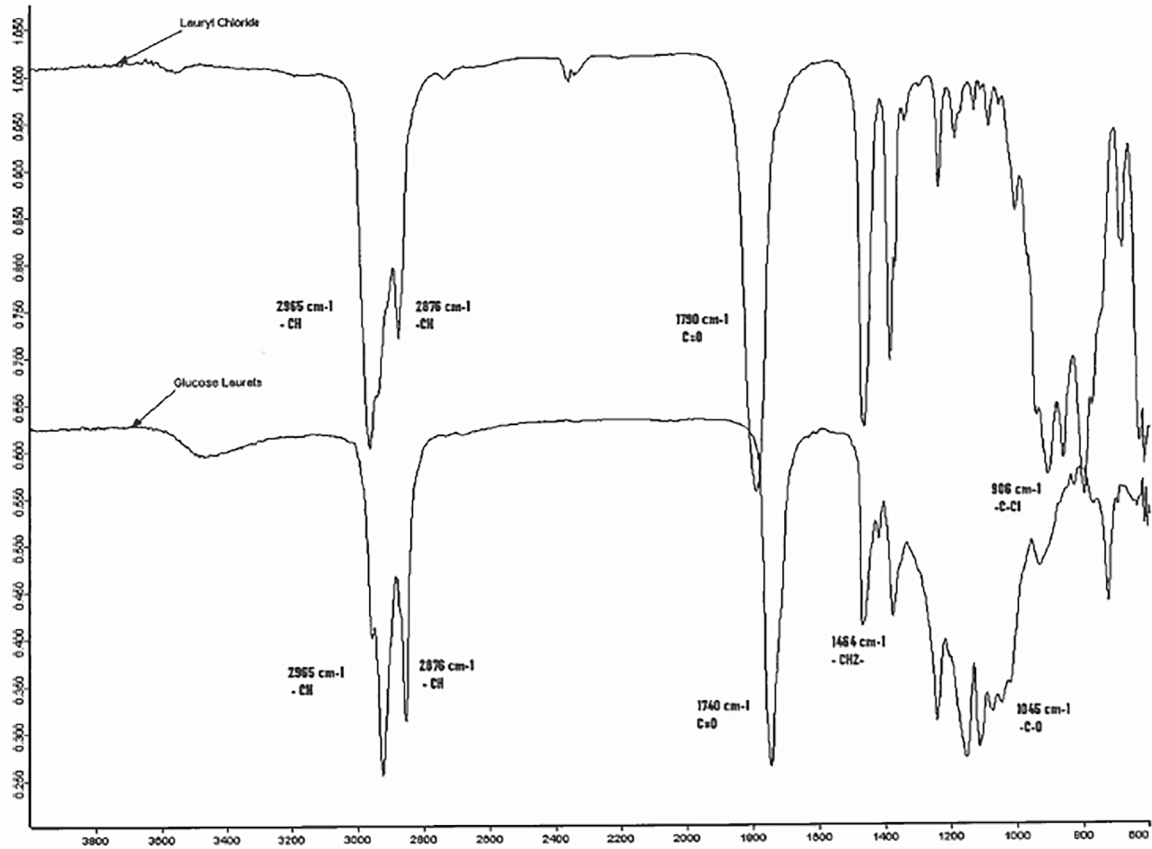
TANAKA AKV 202 oto kinematik viskozimetre ile yapılarak renk değişimleri ASTM D 6045 yöntemine göre Lovibond, PFX-i serisi spektrokolorimetre kullanılarak ölçüldü.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

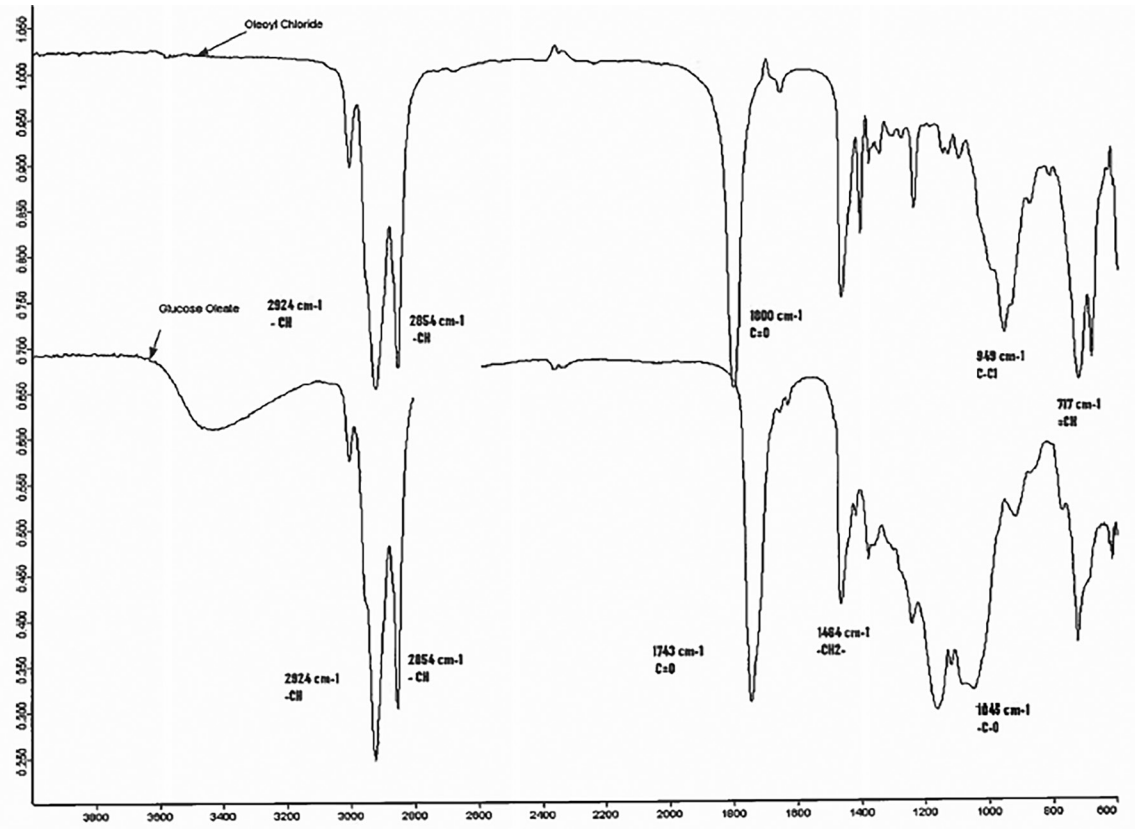
### Şeker Yağ Asidi Esterlerinin Karakterizasyonu

Elde edilen esterlerin yapıları FT-IR kullanılarak aydınlatıldı. Şeker ile reaksiyona giren yağ asidi klorit'lerin reaksiyon öncesi ve sonrası spektrumları

alınarak yapıdaki değişim açıklanmıştır (Şekil 1). Spektrumlarda da görüldüğü gibi esterleşme sırasında oluşan fonksiyonel gruplara ait pikler spektrumda mevcuttur. Özellikle 1000 -1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında oluşan pikler ester oluşumunu doğrulamaktadır.







Şekil 1. Glikoz laurat (üst) ve Glikoz oleat (alt) FT-IR spektrumları.

### GC Analizi

Mısır yağı, ayçiçek yağı ve zeytinyağının GC analiz sonuçlarına göre; metil ester olarak beş yağ asidi tespit edildi. Doymamış yağ asitlerinin içeriği her üç örnekte de doymuş yağ asitlerinden daha yüksekti. Doymamış yağ asitlerinin oranı ayçiçek yağı için 87,22, mısır yağı için 83,84 ve zeytinyağı için 79,12; doymuş yağ asitlerinin içeriği ise ayçiçek yağı için 9,77, mısır yağı için 13,24 ve zeytinyağı için 15,75 olarak bulundu.

Yenilebilir yağların bileşimi hakkında yayınlanan makaleler de incelenmiştir. Brezilya ayçiçeği yağının

kimyasal bileşiminin araştırıldığı çalışmada, başlıca yağ asitleri olarak oleik asit (% 20-25) ve linoleik asit (% 62-69) (Rosa ve ark., 2009) bulunmuştur. Bulunan sonuçların linoleik asit için % 50,85 ve oleik asit için % 36,22 olan sonuçlarımıza yakın olduğu görülmüştür. Bir diğer çalışmada, Sayali-Tunus zeytinyağı kantitatif karakterizasyonu sonuçları oleik asit (% 77,4) ve triolein (% 47,4) baskın gliseridik bileşenleri (Sakouhi ve ark., 2010) olduğunu göstermiştir. Zeytinyağı analizimizde % 69,01 oranında oleik asit içeriği ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. (Çizelge 1).

Çizelge 1. Bitkisel yağların yağ asidi içerikleri

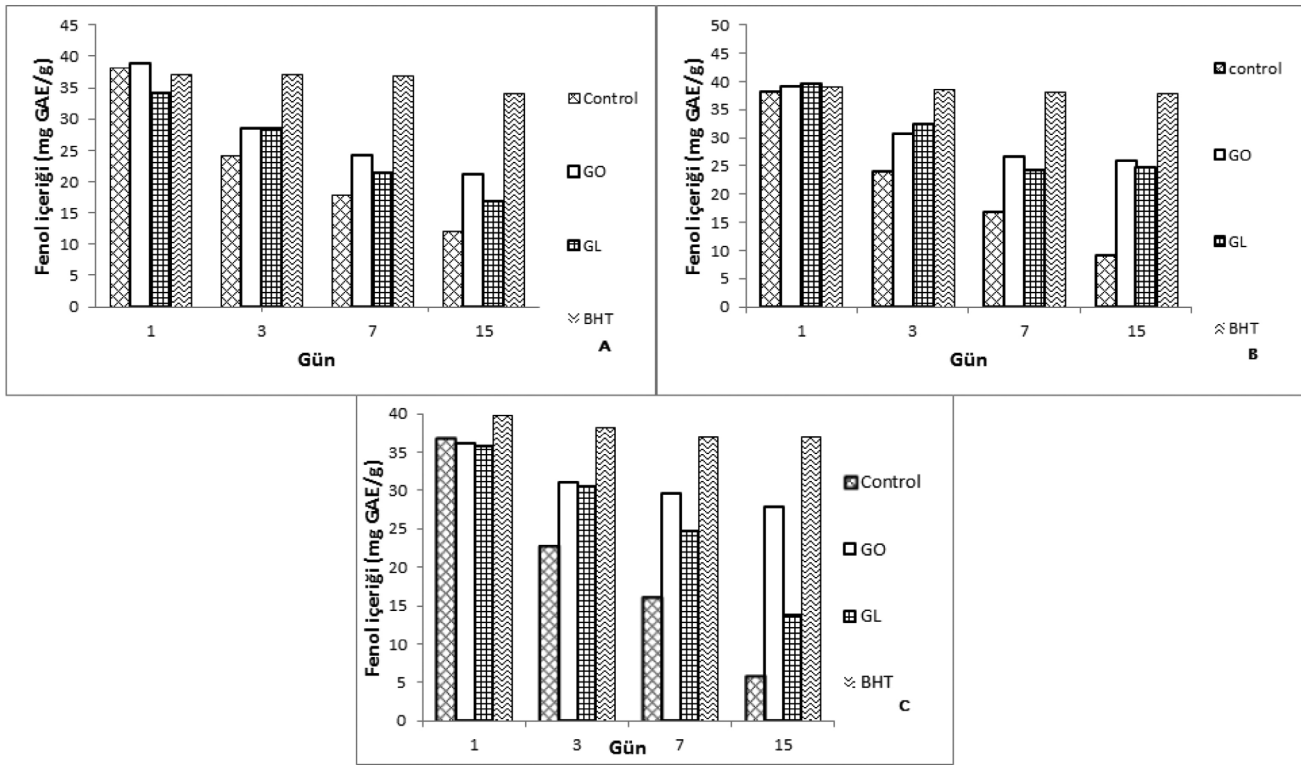
Yağ asidi		%		
		Ayçiçek yağı	Mısır yağı	Zeytin yağı
Palmitik asit	C16:0	6,62	11,15	13
Palmitoleik asit	C16:1	0,15	0,11	0,79
Stearik asit	C18:0	3,15	2,09	2,75
Oleik asit	C18:1,9c	36,22	32,6	69,01
Oleik asit	C18:1,9t	1,02	0,8	2,3
Linoleik asit	C18:2	50,85	51,13	10,11

### Toplam Fenol İçeriği

Toplam fenolik bileşik miktarı, BHT içeren numuneler için önemli ölçüde değişiklik göstermedi. Kontrol numuneleri, tüm yenilebilir yağlar için toplam fenollerin en yüksek azalmasını gösterdi. Ayçiçeği yağı GO (glikoz oleat) ve GL (glikoz laurat) içeren numuneler için fenol içeriği test süresi arttıkça azaldı, GO içeren örneklerin fenol içeriği 38,87 ila 21,14 mgGAE / gr arasında değişirken GL içeren örneklerin fenol içeriği 34,25 ila 16,84 mgGAE / g arasındaydı.

Mısır yağı GO ve GL içeren örneklerin fenol içerikleri sırasıyla 39,26 ila 26,02 mgGAE / g ve 39,59 ile 25 mgGAE / g arasında değişim gösterdi. Zeytinyağı GO ve GL içeren numuneler içinse fenol içerikleri sırasıyla 36,214 ila 27,87 mgGAE / g ve 35,76 ila 13,72 mgGAE / g arasında bulundu (Şekil 2).

Şeker esterlerinin yenilebilir yağların oksidasyonu üzerindeki etkileri BHT ile karşılaştırıldığında, hem GO hem de GL'nin toplam fenol içeriğinin antiproliferatif etkisi olduğu söylenebilir.



Şekil 2. Toplam fenol içerikleri, A) Ayçiçek, B) Mısır, C) Zeytinyağı (mgGAE/g).

### Peroksit Değerleri

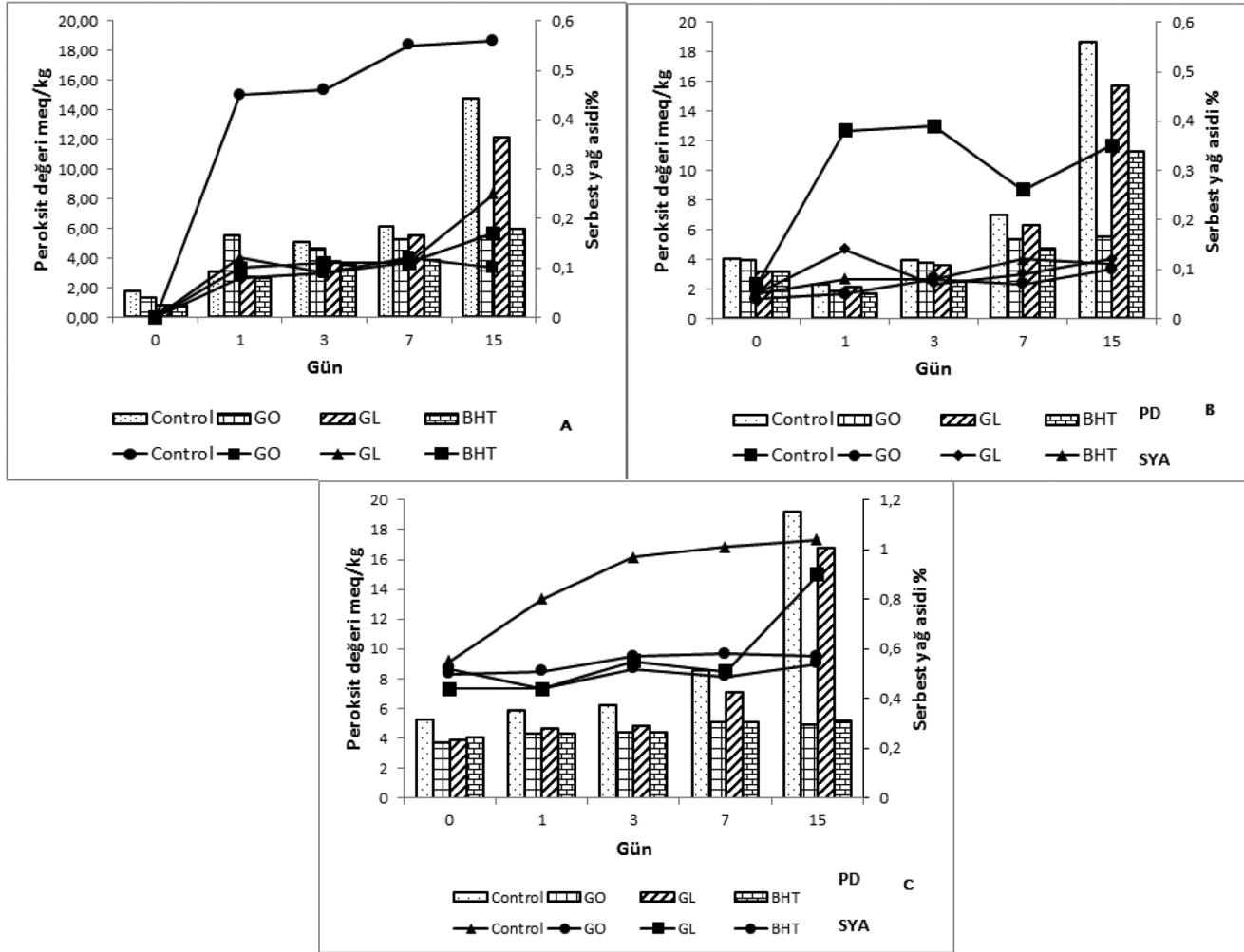
Beklendiği gibi kontrol örnekleri depolama testinden sonra en yüksek peroksit değerine ulaştı. Kontrol örneklerinde en yüksek peroksit değerleri olarak zeytinyağı için 19,21 meq / kg; ayçiçek yağı için, 18,67meq / kg ve mısır yağı için 14,76 meq / kg bulundu. GO içeren numuneler, tüm yenilebilir yağlar için GL içeren numunelerden daha iyi oksidasyon önleyici özellikler gösterdi. GO, tüm yenilebilir

yağ örneklerinde BHT kadar etkiliydi. En yüksek peroksit değerinin zeytinyağında görülmesini bu yağın en yüksek oranda doymamış yağ asidi içermesi ile açıklamak mümkündür. Yüksek doymamışlık seviyesinin lipit oksidasyonuna neden olduğu Silva and Jorge, (2012) tarafından ortaya konmuştur. (Şekil 4). GO'nun GL'den daha iyi inhibisyon etkisi göstermesi ise yapısındaki yağ asidi zincir uzunluğunun daha fazla olması ile açıklanabilir.

### Serbest Yağ Asidi Değerleri

Tüm kontrol örneklerinde, ilk günün sonunda SYA değerleri için hızlı bir artış gözlemlendi. Zeytinyağı kontrol numunesi, yüksek doymamış yağ asidi içeriği nedeniyle 15. günün sonunda en yüksek SYA değerine

ulaştı. GO, GL ve BHT içeren yağlar, 7. güne kadar tüm yenilebilir yağ örnekleri için benzer SYA içeriği gösterdi. GL içeren mısır ve zeytinyağı numunelerinin SYA değerleri 15. günde hızla artarken ayçiçek yağında önemli bir değişiklik gözlemlenmedi (Şekil 3).



Şekil 3. Depolama süresince Serbest yağ asidi ve peroksit değerleri. A) Ayçiçek, B) Mısır, C) Zeytinyağı

### Kimyasal ve Fiziksel Özellikler

Hızlandırılmış depolama testi sırasında alınan örnek, yenilebilir yağların renk ve viskozite değişikliklerinin belirlenmesi için test edildi. En yüksek renk değişimi zeytinyağı, ayçiçeği ve mısır yağı kontrol örneklerinde tespit edildi. GO içeren numuneler, GL içeren numunelere kıyasla önemli

ölçüde renk değişimi göstermemiştir. 40 °C deki viskozite değerlerindeki değişim incelendiğinde ise, ayçiçek yağında en yüksek değişim 3,98 cSt ile GL içeren numunede görüldü. Mısır yağı için en yüksek değişim 1,87 cSt ile GL içeren numunede, zeytinyağı için ise 4,63 cSt ile GL içeren numunede tespit edilmiştir.(Çizelge 2).

Çizelge 2. Depolama süresi boyunca numunelerde meydana gelen viskozite ve renk değişimleri.

Day	Ayçiçek			Mısır			Zeytin		
	Control	GO	GL	Control	GO	GL	Control	GO	GL
Saybolt renk	0	13	13	11	11	11	13	13	13
	1	13	13	10	11	9	12	12	10
	3	12	13	10	11	8	12	12	8
	7	10	12	8	10	8	11	11	8
	15	9	12	10	8	8	10	12	8
Viskozite at 40 °C, cSt	0	21,94±0,02	21,91±0,042	21,94±0,19	23,45±0,027	23,41±0,057	27,34±0,021	27,38±0,027	27,38±0,019
	1	21,97±0,013	21,9±0,036	22,41±0,051	23,42±0,061	23,41±0,039	27,37±0,018	27,36±0,021	28,74±0,012
	3	22,67±0,021	21,88±0,021	22,68±0,060	24,55±0,044	23,4±0,027	27,44±0,013	27,41±0,017	29,12±0,016
	7	22,96±0,11	21,85±0,017	23,13±0,038	24,62±0,019	23,44±0,049	27,67±0,027	27,44±0,019	30,93±0,011
	15	24,35±0,03	21,94±0,031	25,92±0,022	24,89±0,012	23,45±0,013	27,9±0,011	27,48±0,024	32,01±0,014

## SONUÇ

Bu çalışmada Glikoz oleat ve glikoz laurat sentezlenmiş ve bitkisel bazlı yenilebilir yağlar üzerindeki termal bozunma engelleyici özelliklerini araştırmak için karakterize edilmiştir. Yenilebilir yağların yağ asidi bileşimleri GC kullanılarak belirlenmiş ve Glikoz laurate ve Glikoz oleatın, yenilebilir yağların termal bozunması için bir oksidasyon inhibitörü olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Glikoz oleat,

termal bozunmayı önleme amaçlı yenilebilir yağ katkısı olarak, uzun zincire sahip olmasından ötürü, Glikoz laurata göre çok daha iyi etki göstermiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir. (Proje no: BAP-2016/071)

## KAYNAKLAR

- Addis P B, Warner G J, 1991. In Free Radicals and Food Additives, eds O. I. Aruoma & B. Halliwell. Taylor and Francis Ltd, London, 77.
- Akin M, Arabaci G, Saki N, 2013. Total phenols, antioxidant potential and tyrosinase inhibitory activity of walnut (*Juglans regia* L.) leaf, husk and seed. *Asian Journal of Chemistry*, 25(16); 9337-9340.
- Allen DK, Tao BY, 2002. Synthesis and Characterization of Maltose Fatty Acid Monoesters as Biosurfactants. *Journal of surfactants and detergents*, 5: 245-255.
- AOCS (1993), Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, American Oil Chemists Society, Chicago, IL.
- Aoshima H, Miyagisnima A, Nozawa Y, Sadzuka Y, Sonobe T, 2005. Glycerin fatty acid esters as a new lubricant of tablets. *International Journal of Pharmaceutics*, 293: 25-34.
- Awasthi SK, 2000. Definition of standards of quality. In J. P. Bhatnagar (Ed.), *Book prevention of food adulteration act with rules* (3rd ed., pp. 699-700). New Delhi, India: Ashoka Law House, 707.
- Choe YO, Min DB, 2005. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *Journal of Food Science*, 70(9): 142-159.
- Erickson SK, Matsui SM, Strewsbury MA, Coopre AD, Gordon R, 1978. Effects of 25-hydroxycholesterol and rat hepatic 3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A reductase activity in vivo in perfused liver and hepatocytes. *J. Biol. Chem*, 253: 4159-4164.
- Frankel EN, 1993. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends in Food Sci. Technol.*, 4: 220-225.
- Furukawa S, Akiyoshi K, O'Tool GA, Ogihara G, Morinaga Y, 2010. Sugar fatty acid esters inhibit biofilm formation by food-borne pathogenic bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, 138: 176-180.
- Ghafoorunissa SH, 2007. Sesame lignans enhance the thermal stability of edible vegetable oils. *Food chemistry*, 105: 1076-1085.
- Gunstone FD, 2000. Composition and properties of edible oils, in *Edible Oil Processing* (eds W. Hamm and R.J. Hamilton). Sheffield Academic Press, Sheffield, 1-33.
- Hemalatha S, Ghafoorunissa, 2007. Sesame lignans enhance the termel stability of edible vegetable oils. *Food Chemistry*, 105: 1076-1085.
- Kaitaranta JK, 1992. Control of lipid oxidation in fish oil with various anti-oxidative compounds. *Journal of American Chemical Society*, 69: 810-813.
- Kays S, Teng Q, 1997. Characterization of Insecticidal Sugar Esters of Petunia. *J. Agric. Food Chem*, 45: 270-275.
- Koski A, Pekkarinen S, Hopia Anu, Wahala K, Heinonen M, 2003. Preprocessing of rapeseed oil: effects on sinapic acid derivative content and oxidative stability. *Eur. Food. Res. Technol.*, 217: 110-114.
- Lee J, Chung H, Chang P, Lee J, 2007. Development of a method the oxidative stability of edible oils using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). *Food Chemistry*, 103: 662-669.
- Li Lu, Ji F, Wang J, Li Y, Bao Y, 2015. Esterification degree of fructose laurate exerted by *Candida antarctica* lipase B in organic solvents. *Enzyme and Microbial Technology*, 69: 46-53.
- Maranesi M, Bochicchio D, Montellato L, Zaghini A, Pagliuca G, Badiani A, 2005. Effect of microwave cooking or broiling on selected nutrient contents, fatty acid patterns and true retention values in separable lean from lamb rib-loins, with emphasis on conjugated linoleic acid. *Food Chemistry*, 90: 207-218.
- Molkenin J, 2009. Authentication of organic milk using d13C and the a-linolenic acid content of milk fat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 785-790.
- Rosa PM, Antoniassi R, Freitas SC, Bizzo HR, Zanotto DL, Oliveira MF, Castiglioni VBR, 2009. Chemical composition of Brazilian sunflower varieties. *Helia*, 32(50): 145-156.
- Sakouhi F, Absalon C, Flamini G, Cioni PL, Kallel H, Boukhchina S, 2010. Lipid components of olive oil from Tunisian Cv. Sayali: Characterization and authenticity. *Comptes Rendus Biologies*. 333: 642-648.
- Silva AC, Jorge N, 2012. Oxidative stability of soybean oil added to *Lentinus edodes* and *Agaricus blazei* mushroom extracts in an accelerated storage test. *Nutrition & Food Science*, 42: 34-40.
- Simic MG, Karel M, 1980. *Autoxidation in Food and Biological Systems*. Eds. Plenum Press, New York (USA).
- St. Angelo AJ, 1992. *Lipid Oxidation in Food*. ACS Symposium Series, No 500, Ed. American Chemical Society, Washington (USA).
- Tan CP, Che Man Y B, Selamat J, Yusoff MSA, 2002. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chemistry*, 76: 385-389.
- Von der Haar D, Stabler A, Wichmann R, Schwegert-Weisz U, 2015. Enzymatic esterification of free fatty acid in vegetable oils utilizing different immobilized lipases, *Biotechnol. Lett.*, 37: 169-174.
- Yanishlieva NV, Marinova EM, 2001. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103: 752-767.
- Zeb A, Murkovic M, 2013. Pro-oxidant effects of b-carotene during thermal oxidation of edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 90: 881-889.
- Zhang Y, Yang L, Zu Y, Chen X, Wang F, Liu F, 2010. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. *Food Chemistry*, 118(3): 656-662.
- Zhao L, Zhang H, Hao T, Li S, 2015. In vitro antibacterial activities and mechanism of sugar fatty acid esters against five food-related bacteria. *Food chemistry*, 187: 370-377.





## Identification of chemical components from the Rhizomes of *Acorus calamus L.* with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS\MS)

Mehmet Nuri ATALAR<sup>1</sup>, Fikret TÜRKAN<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** In current work our main objective was to search the chemical components of volatiles in *Acorus Calamus L.* was identified by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS\MS) combined with headspace (HS) technique. The technique is a very valuable in terms of the extraction yield, sample work up time, and profiling analysis. According to the our study data, about 78 chemical components were detected from the rhizomes of *Acorus calamus L.* by headspace method. The major components are as follows: 75.8% asarone, 79% benzen, 25,8 % trans- $\beta$ -Ocimene, 20,5% Isocalamendiol, 20,1 % Methyleugenol, 22,6% 3-Carene 17.40%  $\beta$ -asarone and 17.1%  $\alpha$ -Pinene. In terms of the characteristics of the components contained in this plant and studies show that *Acorus calamus* could be a potential source of novel antibacterial, antioxidant ve anticancer agent.

**Key words:**  $\beta$ -asarone; GC-MS/MS; *Acorus calamus L.*



<sup>1</sup> Mehmet Nuri ATALAR (0000-0003-2993-2605), Iğdır Üniversitesi, Tuzluca Meslek Yüksekokulu, Terapi ve Rehabilitasyon Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Fikret TÜRKAN (0000-0002-0538-3157), Iğdır Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Iğdır, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Fikret TÜRKAN, fikret.turkan@gmail.com

## INTRODUCTION

Chemical composition and content of aromatic plants have been studied in present works extensively (Zou et al., 2015). Essential oils contents of plants and their other compounds from secondary metabolism have a significant usage area in folk medicine, pharmaceutical industries fragrance and food flavoring, (Alma and Ertas, 2007; Satil et al., 2003; Dıgrak et al., 1999; Kusmenoglu et al., 1995). For centuries, plant extracts are consumed as a remedy to treat inflammation and various serious diseases (Aktumsek et al., 2013, Wei and Shibamoto, 2010).

For almost 80% of the local population medicinal and aromatic plants are still primary way in treatment because of their biological activities. Essential oil in plants has been studied by many researchers (Hamdy et al., 2012; Uddin et al., 2011; Farnsworth and Soejarto, 1991). Due to essential oil contents, plants are commonly used in folk medicine as well as they have been accepted to be good model for new synthetical products (Houghton et al., 2000).

*Acorus calamus L.* species is one of the member of the *Araceae* family is widely spreaded throughout the northern hemisphere mostly in temperate and sub-tropical climates including North America, Europe, far-east countries and Indian subcontinent.

In Indian climate, it is found above 2200 m in the Himalayas. In the medicine, the rhizomes of this plant are known to have antimicrobial, antispasmodic, anthelmintic and carminative features; they have used to treat many mental problem such as memory impairment and epilepsy. (Bisht et al., 2011; Kim et al., 2011; Rajput et al., 2014), and digestive disorders such as bloating, colic, gas and poor digestive functions (Balakumbahan et al., 2010; Kumar et al., 2016).

Because they have believed that the rhizomes of *Acorus calamus L.* is effective in treating some diseases, this plant rhizomes have been extensively used especially in Eastern Asia (Cho et al., 2000; Lee, 2007). It have reported that mainly chemical components of this species come about primarily essential oils and other compounds such as flavonoids, phenols (Singh, 2012), terpenoids, tannins and polysaccharides (Wagner, 2011).

The rhizomes of *Acorus Calamus* and their essential oil are extensively used in the production of alcoholic beverages and flavoring industry. Many pharmacological properties of *Acorus Calamus*, anticancerous antibacterial, antioxidant, antimicrobial, antispasmodic, antidiarrhoeal, anticonvulsant, cardiovascular, anti-inflammatory and antidiabetic has been reported by scientist (Kumar et al., 2016; Sharma et al., 2014; Rajput et al., 2014).

Many chemical constituents from the rhizomes of *Acorus calamus* has been reported for the presence of essential oil containing calamen, clamenol, calameon and asarone. This plant includes previously some constituents which is composed of  $\beta$ -asarone,  $\alpha$ -asarone, elemicine, cisisoelemicine, cis and trans isoeugenol, camphene, acorone and acrenone (Imam et al., 2013). Furthermore, components of the essential oil of the plant rhizomes was mainly defined a higher percentage of  $\beta$ asarone and second majority of camphene (Dong et al., 2010).

## MATERIAL AND METHOD

### Extraction

20 g of dried rhizomes of *Acorus calamus L.* were powdered by a blender for preparation of propanol extract, and added to 500 mL propanol. This extraction mixture was stirred at room temperature for 24 h by a magnetic stirrer. The mixture was filtered with filter paper. In order to dry the evaporated sample was used the lyophilization method at  $-50^{\circ}\text{C}$  but it were placed in an ice-bath for 24 hours prior to lyophilization. After drying, sample was evaporated with a rotary evaporator (Heidolph 94200, Bioblock Scientific) and was stored  $-30^{\circ}\text{C}$  until using on the experiments.

### Chemical Analysis

2 g of evaporated sample were taken for analyses with headspace method were placed in a 20-mL headspace vials. Afterwards, HS-GC-Tandem Mass Spectrometry method conditions were optimized for the analysis (given in Table 1). after optimization, the sample is characterized by using HS-GC-MS/MS (Agilent 7890A system) method.

**Table 1.** General Experimental Conditions for Chemical Analysis by GC-Tandem Mass Spectrometry

1.GC		
Carrier gas	Helium	
Inlet flow (column 1)	~ 1 mL/min	2.0 psi (during backflush)
PUU flow (column 2)	column 1 flow + 0.2 mL/min	
Inlet temperature	280°C	
Injection volume	1 µL	
Injection mode	splitless	
Gas saver	On (20 mL/min at 2.0 min)	
Purge flow to split vent	30 mL/min at 0.75 min	
Oven temperature program		60°C 1 min
	40°C/min	170°C 0 min
	10°C/min	310° C 3 min
2. Capillary flow technology		
Aux EPC gas	Helium	
Aux EPC pressure	3.0 psi during run, 50.0 psi during backflush	
Analytical columns	HP-5ms UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm	
Retention time locking	locked to 9.143 min	
3. Tandem Mass Spectrometer		
Mode	Electron impact	
Transfer line temperature	280 °C	
Source temperature	300 °C	
Quadrupole temperature	Q1 and Q2 = 180 °C	
4. MRM Mode Conditions		
Collision gas flow	Nitrogen at 1.5 mL/min,	
Quenching gas flow	Helium at 2.25 mL/min	
Detector Gain	10	
5.Backflushing Conditions		
Timing	5 min duration during post-run	
Oven temperature	310 °C	
Aux EPC pressure	50 psi	
Inlet pressure	2 psi	

## RESULTS AND DISCUSSION

Relative percentage and RI values of main compounds of extracts from *Acorus calamus* L. rhizomes are reported in Table 1, As can be seen from this table, the analysis of the SPME headspace of the rhizomes of *Acorus calamus* L. 78 compounds, representing about 95% of the essential oil from the rhizomes, were characterized. The major components are as follows: 75.8% asarone, 25.8 % trans-β-Ocimene,

20.5% Isocalamendiol, 20.1 % Methyleugenol, 22.6% 3-Carene 17.40% β-asarone, 9.87% Cetene.16.5% β-Guaiene. 79% benzen. 1.2.4-trimethoksy-5-(1-propenyl). 15.8 % β-copaene. 15.5% Tridecane and 17.1% α-Pinene.

A typical gas chromatogram the chemical compositions from the rhizomes of *Acorus calamus* is shown in Figure. 1.

**Table 2.** Chemical Composition of the Essential Oil from the rhizomes of *Acorus calamus*

Compound	RI	Peak Area%	RT	MW	Molecular Formula
Asarone	1646	75.8	7.4	208	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
β-Asarone	1561	17.4	7.51	208	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
Azaron	1568	9.69	7.4	208	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
Elemicin	1531	2.85	7.4	208	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
Hexadecen-1-ol, trans-9-	1811	6.72	7.132	224	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
3-Hexadecene, (Z)-	1587.4	4.21	7.132	242	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O
1-Nonadecene	1891	3.57	7.132	240	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>
1-Docosene	2192	2.03	7.132	224	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
1-Pentadecene	1486	2.03	7.132	226	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>
n-Heptadecanol-1	1941	1.29	7.132	308	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>
E-15-Heptadecenal	2083.2	1.87	7.132	210	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>
Dichloroacetic acid	2259	1.29	7.132	182	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>
n-Pentadecanol	1791	1.24	7.132	256	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O
5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2282.3	8.86	7.132	252	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2470.7	8.17	7.132	352	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> C <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Doconexent	2520.9	5.92	7.132	228	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O
Acetic acid, 2-[[[3-cyano-4 (methoxymethyl)-6-methyl-2-pyridinyl]thio]-	2174	1.75	7.36	316	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Mannosamine	1714	4.9	7.36	342	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Deoxyspergualin	3516	4.33	7.36	328	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
9-Octadecenoic acid	3238	3.19	7.36	302	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
1,2,4-Triazole, 4-[N-(2-hydroxyethyl)-N-nitro]amino-	1526	1.66	7.36	252	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
L-Glucose	1765	3.13	2.976	179	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub>
Stearic acid, 2-hydroxy-1-methylpropyl ester	2474	1.85	2.976	387	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
Octanoic acid, 7-oxo	1309	2.32	2.976	444	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>
17-Octadecynoic acid	2165	2.63	2.976	173	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
β-curcumene	1480	3.52	2.98	180	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
10,12-Octadecadiynoic acid	2202	3.38	2.98	356	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>3</sub>
trans-α-Bergamotene	1433	5.51	3.186	158	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
3-Carene	1005	22.6	3.186	280	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
α-Pinene	931	17.1	4.114	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
D-Limonene	1018	3.65	4.114	276	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Limonen-6-ol, pivalate	1560	8.96	4.117	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
Farnesene epoxide, E-	1540	5.37	4.416	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>



β-Pinene	970	4.97	4.136	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
2-Dodecenal, (E)-	1442	8.85	4.143	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
Cyclododecane	1316	4.5	4.408	236	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
1-Dodecene	1187	14.3	4.412	220	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Cetene	1587	10.9	4.427	136	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
1-Tridecene	1287	5.29	4.809	182	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
Caryophyllene	1424	7.92	4.813	168	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O
Aromandendrene	1439	6.06	4.824	168	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
Longifolene-(V4)	1387	8.82	5.844	242	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
(-)-Aristolene	1417	3.47	7.139	224	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O
Naphthalene	1515	17.1	5.847	182	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-	1461	79	6.241	204	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>
Methyleugenol	1402	20.1	6.242	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
γ-HIMACHALENE	1479	21.2	6.252	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
β-Guaiene	1523	16.5	6.835	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
α-ylangene	1221	4.39	6.834	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
Retinol, acetate	2531	3.79	6.289	178	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
Erucic acid	1530	6.02	6.30	178	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
trans-13-Octadecenoic acid	2163	2.32	6.845	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
cis-10-Nonadecenoic acid	2256	2.23	6.72	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
cis-Vaccenic acid	2116	2.06	6.72	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
Oleic Acid	2113	1.75	6.815	328	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
1-Hexadecanol	1864	10.8	6.904	238	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
β-copaene	1216	15.8	6.97	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
Isocalamendiol	1725	20.5	6.97	282	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
β-Vatirenene	1489	11.1	6.97	296	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Isolongifolene, 4,5,9,10-dehydro-	1544	12	6.97	282	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
trans-calamenene	1537	7.93	6.97	282	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
alfa-Copaene	1221	17.1	7.272	204	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O
Tridecane	1300	15.5	7.721	238	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
Coumarin. 3,4-dihydro-4,4,7-trimethyl-	1640	2.51	7,526	202	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
trans-β-Ocimene	1034	25.8	7,526	202	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>
Octanoic acid, 7-oxo-	1309	9.03	8.192	202	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>

RI: Linear Retention Index

RT: Retention Time

MW: Molecular Weight

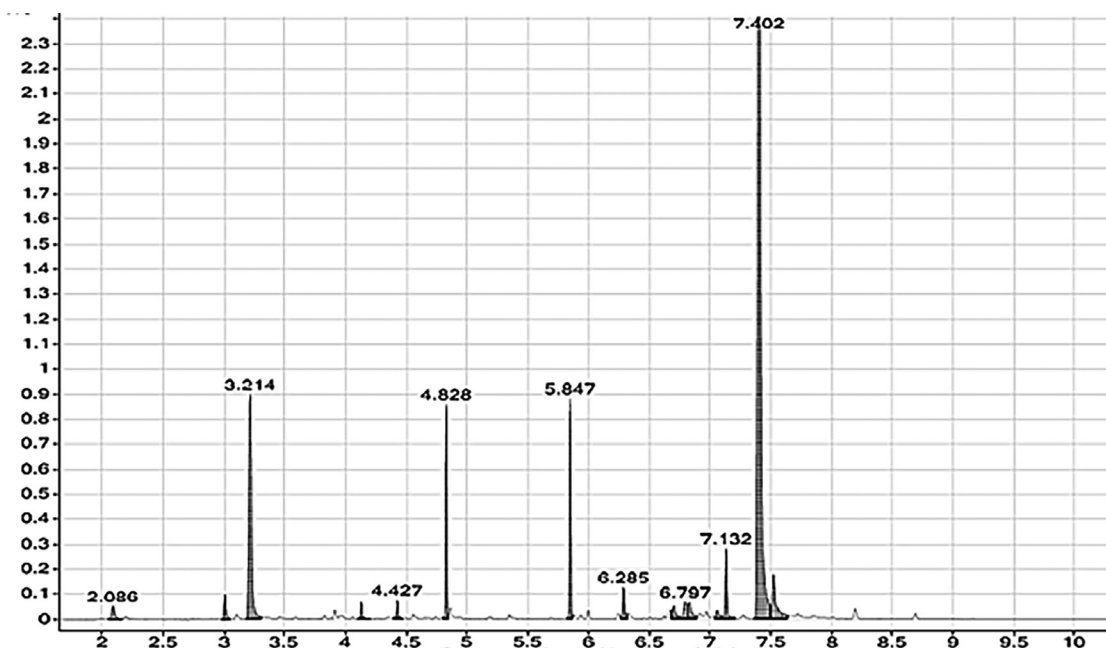


Figure 1. Typical gas chromatogram of the essential oil from the rhizomes of *Acorus Calamus*

In previous studies, the essential oil contents from leaves of *Acorus calamus* were reported by Radušiene et al. (2006); as asarone (15.7–25.5%), isoeugenol (2.0–4.9%). In our research, we found 75.8% asarone the essential oil contents from the rhizomes of *Acorus calamus* by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS/MS) combined with headspace. In addition to, Röst and Bos determined 31–44% of  $\beta$ -asarone in the leaf oil. Maza (1985) obtained the essential oils from the rhizomes and leave, in terms of its major constituents  $\beta$ -asarone (83.2% and 77.7%) and  $\alpha$ -asarone (9.7% and 6.8%). The other common constituents were  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -ocimene,  $\alpha$ -caryophyllene, methyl isoeugenol, curcumene, elemicin, calacorene, isoelimicin was reported by Maza (1985).

## CONCLUSION

In this study, essential oil from *Acorus calamus* was obtained from steam distillation method, and its chemical composition was determined by GC and GC-MS/MS. In addition chemical composition of sample was investigated and reported as well. The results revealed that extracts of the plant has potential of essential oil on the solvent and the technique that used. According to the our study data the essential oils mainly contained about 75.8% asarone, 25,8 % trans- $\beta$ -Ocimene,

20.5% Isocalamendiol, 20.1 % Methyleugenol, 22.6% 3-Carene 17.40%  $\beta$ -asarone, 9.87% Cetene, 16.5%  $\beta$ -Guaiene and 12.30% benzen, 1,2,4-trimethoksy-5-(1-propenyl)-. Further studies should be performed in order to investigate possible features of *A. Calamus* in food industry and pharmacology. Mukherjee et al., (2007) reported that  $\alpha$ -asarone and  $\beta$ -asarone was activity of acetylcholinesterase (AChE) inhibitory. Furthermore, rhizome of *Acorus calamus* could be a potential source of novel antibacterial agent because of the significant antimicrobial effect has been seen in the clinical isolates tested in some study. some studies were reported also that *Acorus calamus* have control over antibacterial (Chopra et al., 1992) and antifungal (Ghosh 2006) activity (Hassan et al., 2006). Moreover, it has been reported to be used in infantile fever, cough, bronchitis and asthma (Hassan Gilani and Jabbar Shah 2009). This research shows that chemical composition of *Acorus calamus* such as  $\beta$ -asarone is potential compounds for therapies that prevent cancer formation and inhibit its development (Liu et al., 2013).

Furthermore, the presence of polyphenolic compound such as flavonoids and flavonols in the structure of this plant recommended that plant part can be considered to show antioxidant activity.

**Conflict of Interest:** The authors declare that there is no conflict of interest.

## REFERENCES

- Ahlawat A, Katoch M, Ram G, Ahuja A, 2010. *Scientia Horticulturae*, 124: 294–297.
- Aktumsek A, Zengin G, Guler GO, Cakmak YS, Duran A, 2013. Antioxidant potentials and anticholinesterase activities of methanolic and aqueous extracts of three endemic *Centaurea* L. species. *Food Chem. Toxicol* 55: 290–296.
- Alma M, Ertas M, 2007. Essential oil content, Turkish Clove. *Bio Resources* 2(2): 265-269.
- Anwar Ul Hassan, Gilani, Abdul Jabbar Shah and Manzoor Ahmad Farzana Shaheen, Antispasmodic effect of *Acorus calamus* Linn., *Phytotherapy Research*, 20(12), 1080-1084 (2006)
- Anwarul Hassan Gilani and Abdul Jabbar Shah, Blood Pressure-lowering and Vascular Modulator Effects of *Acorus calamus* Extract Mediated Through Multiple Pathways, *Journal of cardiovascular pharmacology*, 54, 38-46 (2009).
- Balakumbahan R, Rajamani K, Kumanan K, 2010. *Acorus calamus*: an overview. *J. Med. Plants Res.* 4 (25): 2740–2745.
- Bisht D, Pal A, Chanotiya CS, Mishra D, Pandey KN, 2011. Terpenoid composition and antifungal activity of three commercially important essential oils against *Aspergillus flavus* and *Aspergillus niger*. *Nat. Prod. Res.* 25 (20):1993–1998.
- Chopra R.N. Nayer S.L. and Chopra I.C., 1992. *Glossary of Indian Medicinal Plants*, 3rd edn., Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, 7-246.
- Diğrak M, Alma MH, İlçim A, 1999. Antibacterial and antifungal effects of various commercial plant extracts. *Pharm. Biol.* 37: 216-220.
- Dong W, Yang D, Runhua L. Chemical Constituents from the Rhizome of *Acorus calamus* L. *Planta Med.* 2010; 76:454-7
- Hamdy AE, Ahmed HE, Shibamoto T, 2012. Bioactivity of essential oils and their volatile aroma components: Review. *J. Essent. Oil Res* 24(2): 203-212.
- Houghton RA, Skole DL, Nobre CA, Hackler JL, Lawrence KT, Chomentowski WH 2000. Annual fluxes of carbon from deforestation and regrowth in the Brazilian Amazo. *Nature*. 403: 301–304.
- Imam H, Riaz Z, Azhar M, Sofi G, Hussain A. Sweet flag. An overview *International Journal of Green Pharmacy*. 2013; 106(67, 65):148.
- J. Cho NE, Joo J, Kong D, Jeong KD, Lee B, Kang J, 2000. *Ethnopharmacol.* 73: 31–37.
- Kim WJ, Hwang KH, Park DG, Kim TJ, Kim DW, Choi DK, Moon WK, Lee KH, 2011. Major constituents and antimicrobial activity of Korean herb *Acorus calamus*. *Nat. Prod. Res.* 25 (13): 1278–1281.
- Kumar R, S Sharma, Sharma S, Kumar N, 2016. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 3:136–141
- Kumar R, Sharma S, Sharma S, Kumari A, Kumar D, Nadda G, Padwad Y, Ogra RK, Kumar N, 2016. Chemical composition, cytotoxicity and insecticidal activities of *Acorus calamus* accessions from the western Himalayas. *Industrial Crops and Products*, 94: 520–527.
- Kusmenoglu S, Baser KHC, Ozek T, 1995. Constituents of the essential oil from the hulls of *Pistacia vera* L. *J. Essent. Oil Res.* 7: 441-442.
- Lee HS, 2007. *Bioresour. Technol.* 98: 1324–1328.
- Liu, L., Wang, J., Shi, L., Zhang, W., Du, X., Wang, Z., Zhang, Y., 2013. beta-Asarone induces senescence in colorectal cancer cells by inducing lamin B1 expression. *Phytomedicine* 20, 512–520.
- McGaw LJ, Jager AK, Staden J, 2002. Isolation of b-asarone, an antibacterial and anthelmintic compound, from *Acorus calamus* in South Africa. *South African J. Bot.* 68: 31–35.
- Modhumita Ghosh, Antifungal Properties of Haem Peroxidase from *Acorus calamus*, *Annals of Botany*, 98, 1145-1153 (2006).
- Radusiene J, Judzentiene A, Peculyte D, Janulis V, 2005. Essential oil composition and antimicrobial assay of *Acorus calamus* leaves from different wild populations. *Plant Genetic Resources: Characterization and Utilization*, 5(1); 37–44.
- Rajput SB, Tonge MB, Karuppaiyl SM, 2014. An overview on traditional uses and pharmacological profile of *Acorus calamus* Linn. (Sweet flag) and other *Acorus* species. *Phytomedicine*, 21 (3): 268–276.
- Röst LCM, Bos R, 1979. Biosystematic investigations with *Acorus* L. 3. Communication. Constituents of essential oils. *Planta Med.* 36: 350- 361.
- Satil F, Azcan N, Baser, KHC, 2003. Fatty acid composition of Pistachio nuts in Turkey. *Chem. Nat. Comput.* 39: 322-324.
- Sharma V, Singh I, Chaudhary P, 2014. *Acorus calamus* (The Healing Plant): a review on its medicinal potential, micropropagation and conservation. *Natural Product Research*, 28: 1454–1466.
- Singh S, 2012. Determination of Phenol & Flavonoid Contents In *Acorus Calamus*. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research Issue 2:2*.
- Uddin G, Rauf A, Rehman T, Qaiser M, 2011. Preliminary Comparative phytochemical Screening of whole Plant of *Diospyros Lotus Stewart*. *Mid J Sci Res* 7: 707-771.
- Wagner H, Bauer R, Melchart D, Xiao P, Staudinger A, 2011. *Chromatographic fingerprint analysis of herbal medicines*, Springer, New York, 2nd edn.
- Wei A, Shibamoto T, 2010. Antioxidant/lipoxygenase inhibitory activities and chemical compositions of selected essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 58: 7218–7225.
- Zou Z, Xi W, Hu Y, Nie Ç, Zhou Z, 2015. Antioxidant activity of Citrus fruits. *Food Chemistry* 196: 885–896.



## 4-Formilbenzoat'ın Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile İzonikotinamid Komplekslerinin Sentezi; Spektroskopik, Termik Özelliklerinin ve Antibakteriyel Etkinliklerinin İncelenmesi

Mustafa SERTÇELİK<sup>1</sup>, Füreyâ Elif ÖZBEK<sup>1</sup>, Serkan SUGEÇTİ<sup>2</sup>, Hacı NECEFOĞLU<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metallerinin 4-formilbenzoik asit ve izonikotinamid ile üç adet kompleksi sentezlendi:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ , sentezlenen üç kompleksin yapısı elementel analiz, FT-İR spektroskopisi ve termik analiz ile sonucunda karakterize edildi. Yapıları karakterize edilen komplekslerin *Escherichia coli* (*E. coli*) ve *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bakteri türleri üzerinde antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Geçiş Metalleri, 4-Formilbenzoik Asit, İzonikotinamid, Antibakteriyel.

## Synthesis Of Isonicotinamide Complexes Of 4-Formilbenzoate with Co (II), Cu (II) And Zn (II); Investigation of Spectroscopic, Thermal Properties and Antibacterial Activities

**ABSTRACT:** In this work, three complexes of Co (II), Cu (II) and Zn (II) metals with 4-formylbenzoic acid and isonicotinamide were synthesized:  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ , the structure of the three complexes synthesized was characterized as the result of elemental analysis, FT-IR spectroscopy and thermal analysis. The antibacterial properties of the constricted complexes on *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bacterial species were investigated.

**Keywords:** Transition Metals, 4-Formylbenzoic Acid, Isonicotinamide, Antibacterial.

<sup>1</sup> Mustafa SERTÇELİK (0000-0001-7919-7907), Füreyâ Elif ÖZBEK (0000-0001-6376-4161), Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

<sup>2</sup> Serkan SUGEÇTİ (0000-0003-3412-2367), Altınbaş Üniversitesi, Sağlık Meslek Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Elektronörofizyoloji Programı, İstanbul, Türkiye

<sup>3</sup> Hacı NECEFOĞLU (0000-0003-2901-3748), Kafkas Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mustafa SERTÇELİK, mustafasertcelik@gmail.com

\* Bu çalışmanın bir bölümü 22-24 Mart 2015 tarihinde Mersinde düzenlenen V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresinde poster olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

B3 vitamini olarak bilinen nikotinamid'in izomerlerinden biri olan izonikotinamid,  $\gamma$  pozisyonunda amid grubu (-CONH<sub>2</sub>) içeren bir piridin türevidir ve antitüberküloz, ateş düşürücü, fibrinolitik ve antibakteriyel özellikler gösterir (Ahuja and Prasad, 1976; Aguiar ve ark., 2015). Piridin ve türevlerini içeren kompleksler gösterdikleri biyolojik aktiviteleri sayesinde biyolojik olarak önemli rol oynamaktadır (Kismali ve ark al., 2012). Biyolojik olarak önemli olan bu ligandların metal komplekslerinin bazen serbest ligandlara göre daha etkili olduğu bilinir (Ahuja and Prasad, 1976; Al-Saif and Moamen S. Refat, 2012; Surendra Dilip ve ark, 2016; Altun and Şuözer, 2017). Metal komplekslerinin *Esherishia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus pyogones* ve *Candida Albicans*'a karşı antibakteriyel aktivitelerinin araştırıldığı bir çalışmada; Fe(III), Zn(II) ve UO<sub>2</sub>(II) komplekslerinin üriner enfeksiyonlara sebep olan *E. coli* üzerinde antibakteriyel özellik gösterildiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmada; Fe(III), Co(II), UO<sub>2</sub>(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Gram pozitif *S. pyogones* ve *P. aeruginosa* bakterilerine karşı yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca Fe(III), Cu(II) ve UO<sub>2</sub>(II) komplekslerinin Candidaya karşı etkili biyolojik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Mohamed et al., 2005). Bu doğrultuda, potansiyel biyolojik aktivasyon gösterecekleri düşünülen, bir benzoik asit türevi olan 4-formilbenzoik asidin Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile izonikotinamid kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin muhtemel yapıları elemental analiz ve Infrared Spektroskopisi

(IR) belirlenmiştir. Komplekslerin termal kararlılıkları TGA/DTA analizi ile incelenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin klinik önemi olan patojen *E. coli* ve *S. aureus* bakteri türleri üzerinde 50  $\mu$ l ve 100  $\mu$ l derişimlerde disk difüzyon yöntemi ile antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Komplekslerin sentezinde, kobalt(II) sülfat heptahidrat (CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), bakır(II) sülfat pentahidrat (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), çinko(II) sülfat monohidrat (ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), 4-formilbenzoik asit, sodyum bikarbonat ve izonikotinamid kullanılmıştır.

Komplekslerin infrared spektrumları MATTSON 1000 FTIR Model IR spektrometresiyle katı komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak 500-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi. C, H ve N yüzdeleri LECO CHNS 932 Elementel Analiz cihazı yardımıyla belirlendi. Komplekslerin termal davranışları Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 Model Termik Analiz cihazı ile 10 °C/dak ısıtma hızında kaydedildi.

### Komplekslerin Sentezi

Sodyum 4-formilbenzoatların eldesi için 4-formilbenzoik asit (1.72 g, 10 mmol), sodyumbikarbonatla (0.84 g, 10 mmol) 50 ml saf su içerisinde reaksiyona sokuldu. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşmaya kadar karıştırıldı (Reaksiyon 1).



Komplekslerin sentezinde 5 mmol metal sülfatlar ayrı beherlerde 50 ml su içerisinde çözüldü ve üzerine sırasıyla izonikotinamidin (1.22 g, 10 mmol) 50 ml su

içerisindeki çözeltisi ve sodyum 4-formilbenzoat'ın sudaki çözeltisi eklendi. Senteze ilişkin reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Reaksiyon 2-4).



Elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında kristallenene kadar bekletildi. İki üç gün sonunda pembe renkli (Co kompleksi I), koyu mavi renkli (Cu kompleksi II) ve beyaz renkli (Zn kompleksi III) kristaller oluştu.

Kristaller süzülerek saf suyla yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu (Hökelek ve ark., 2009a; Sertçelik ve ark, 2013; Hökelek ve ark., 2009b).



### Patojen Bakteri Suşlarının Hazırlanması ve Ekimi

*E. coli* ve *S. aureus* suşları, Muller Hilton Broth (MHB)'a aşılanarak 37±1 °C de 18 saat inkübe edilerek aktivasyonu sağlandı. Antimikrobiyal aktivite için besiyeri olarak Müller Hilton Agar (MHA), kullanıldı. Steril olarak hazırlanan petri kutularına bakteriler, 0.5 McFarland standardı ile standardize edilerek aşılandı ve 37±1 °C de 1 saat inkübe edildi (Sugeçti ve Koçer 2015).

### Komplekslerden Disklerin Hazırlanması ve Uygulanması

Sentezlenen komplekslerin antimikrobiyal aktivitesi Kirby-Bauer Disk Difüzyon Yöntemi kullanılarak tespit edildi (Bauer-Kirby, 1966; Murray ve ark., 1999). Sentezlenen kompleksler otomatik pipet yardımı ile 4 mm çapındaki boş steril whatman kağıtlarından yapılmış disklerle 50 µl ve 100 µl konsantrasyonlarında emdirildi.

MHA'ya ekimi yapılmış bakteri kültürleri üzerine hazırlanan diskler hafifçe bastırılarak yerleştirildi. İnhibisyon zonlarının belirlenmesi için 18-24±2 saat süre

ile 37±1 °C de inkübe edildi. (David ve McCuen, 1988; Bradshaw, 1992; CLSI, 2005; Sugeçti ve Koçer, 2015).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### FT-IR Spektrumu

FT-IR spektrumlarında fonksiyonel gruplara ilişkin pikler Çizelge 1'de verilmiştir. Komplekslerde aromatik (C-H) gerilme bantları; 3183 cm<sup>-1</sup> (I), 3214 cm<sup>-1</sup> (II), ve 3197 cm<sup>-1</sup> (III), titreşimlerini vermektedir.

Asitlerin karbonil grubu (C=O) için absorpsiyon bantlarının; 1668 cm<sup>-1</sup> (I), 1678 cm<sup>-1</sup> (II) ve 1684 cm<sup>-1</sup> (III), alanlarına kaydığı görülmektedir. Karboksil grubun (COO<sup>-</sup>) absorpsiyon bantları; 1374 cm<sup>-1</sup> (I), 1383 cm<sup>-1</sup> (II), 1365 cm<sup>-1</sup> (III), titreşim frekanslarına denk gelmektedir.

Asitlerin p-disubstituebenzen için absorpsiyon bantları; 855 cm<sup>-1</sup> (I), 859 cm<sup>-1</sup> (II) ve 856 cm<sup>-1</sup> (III), denk gelmektedir.

Komplekslerin temelini oluşturan Me-N ve Me-O bağlarına uygun gelen absorpsiyon bantlarında sırasıyla 772 cm<sup>-1</sup>-670 cm<sup>-1</sup> (I), 775 cm<sup>-1</sup>-687 cm<sup>-1</sup> (II) ve 763 cm<sup>-1</sup>-788 cm<sup>-1</sup> (III)'de görülmüştür..

Çizelge 1. Sentezlenen Komplekslerin FT-IR Spektrum Değerleri

Gruplar	I	II	III
(C-H) <sub>Aromatik</sub>	3183	3214	3197
(C-H) <sub>Aldehit</sub>	2865	2805	2843
(C=O) <sub>Karbonil</sub>	1668	1678	1684
(COO <sup>-</sup> ) <sub>Asit</sub>	1374	1383	1365
(C=O) <sub>Aldehit</sub>	1668	1704	1684
(C-N) <sub>piridin</sub>	1063	1062	1060
(C-N) <sub>amid</sub>	1145	1150	1137
(O-H)	3550	-	-
(C=C)	1537	1552	1528
(p-Disubstituebenzen)	855	859	856
(Me-O)	670	687	788
(Me-N)	772	775	768

## Elementel Analiz

Elementel Analiz sonuçları deneysel ve teorik olarak Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Elementel Analiz Sonuçları

KOMPLEKSLER	%C Deneysel-Teorik	%H Deneysel-Teorik	%N Deneysel-Teorik
I	46.98-54.29	4.72-3.91	7.663-9.04
II	55.11-53.89	3.64-3.88	8.942-8.98
III	53.69-53.73	3.38-3.86	5.621-8.95

## Termik Analiz

Yapısında su molekülü bulunduran komplekslerin 100-150°C aralığında yapılarındaki su moleküllerinin ayrıldığı görülmektedir (Kompleks 1). Suyunu kaybeden komplekslerin ise yapısındaki organik ligandların bozunması 230-950°C arasında farklı sıcaklık ve farklı sayıda basamakta gerçekleşmektedir.

(I) kompleksinin TGA/DTA eğrileri incelendiğinde bozunma iki basamakta gerçekleşmektedir. 85-120 °C arasındaki ilk bozunma basamağı yapıdaki altı mol su molekülünün ayrıldığını gösterir. Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 240-640 °C arasında iki basamakta gerçekleşmektedir.

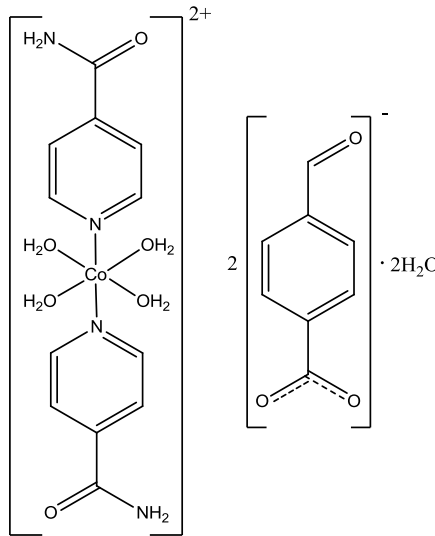
(II) kompleksinin termik bozunması tek basamakta gerçekleşmektedir. (II) kompleksinin yapısındaki organik ligandların bozunması 250-800°C arasında tek basamakta gerçekleşmektedir. Parçalanmanın

250 °C’de başlaması komplekste koordinasyon içinde ve dışında su molekülü bulunmadığını desteklemektedir.

(III) kompleksinin yapısındaki organik ligandların bozunması 160-620 °C arasında tek basamakta gerçekleşmektedir. Bu komplekste de parçalanmanın 160 °C’de başlaması komplekste koordinasyon içinde ve dışında su molekülü bulunmadığını gösterir.

## Yapıların Değerlendirilmesi

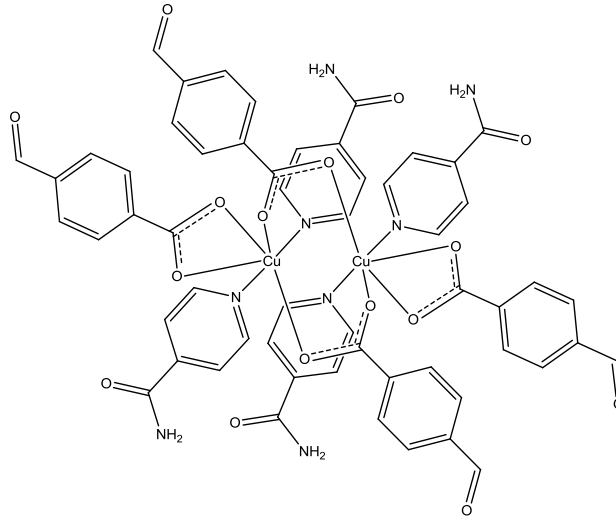
I numaralı komplekste kobalt atomuna bağlı iki nikotinamid ligandı, dört su molekülü ve koordine olmamış iki 4-formilbenzoat anyonu bulunmaktadır. Kobalt atomu çevresinde ekvator konumunda bulunan dört oksijen atomu ile hafif bozulmuş kare düzlem oluşurken, eksen pozisyonundaki izonikotinamid ligandlarının azot atomları ile hafif bozulmuş oktahedral geometri tamamlanmaktadır (Şekil 1) (Hökelek ve ark., 2009a).



Şekil 1. I Kompleksinin Yapısı

Binükleer II kompleksinde, iki Cu atomu arasında iki 4-formilbenzoat ligandının iki karboksilat grubu köprü biçimindedir. İki 4-formilbenzoat bakır atomlarına şelat oluştururken, iki tane izonikotinamid

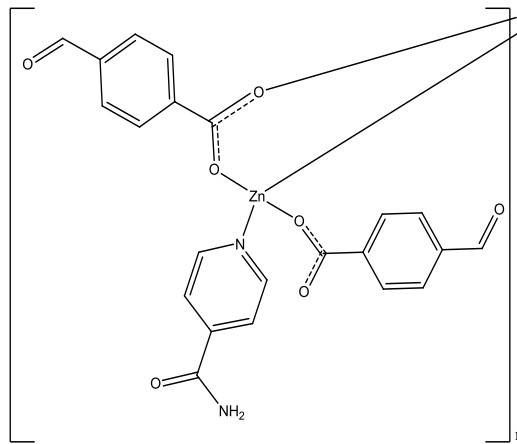
ligandı koordinasyonu tamamlamış ve hafif bozulmuş oktahedral bir geometri oluşturmuştur (Şekil 2) (Sertçelik ve ark., 2013).



Şekil 2. II Kompleksinin Yapısı

Kompleks III'de Zn atomu iki 4-formilbenzoat anyonu ve bir izonikotinamid molekülü ile tetrahedrik olarak koordine olmuştur. 4-Formilbenzoat

anyonlarından biri bidentat köprü rolü oynayarak komşu Zn atomları *b* eksenı yönünde polimerik zincir oluşturmaktadır (Şekil 3)(Hökelek ve ark., 2009b).



Şekil 3. III Kompleksinin Yapısı

Spektroskopik veriler yapıları doğrulamaktadır. FT-IR piklerine bakıldığında sadece I nolu komplekste 3550  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H piki görülür diğer iki komplekste ise O-H piki olmadığı görülür bu suyun varlığını vermektedir. Kompleks I'de termik analiz sonucuna bakıldığında ilk bozunma basamağında 85-120  $^{\circ}\text{C}$ 'de koordinasyon

içinde ve dışında bulunan toplam 6 mol suyun yapıdan ayrıldığı görülür. II ve III nolu komplekslerde ise kütle kaybı 240 ve 250  $^{\circ}\text{C}$ 'de başlamaktadır. Bu değerler II ve III nolu komplekslerde koordinasyonda su molekülü olmadığını doğrulamaktadır.

### Antibakteriyel Aktivite

Komplekslerin mikroorganizma suşları üzerinde oluşturduğu inhibisyon zon çapları Çizelge 3’de verilmiştir. Üç kompleksin de bakteri suşları üzerinde farklı antibakteriyel etki yaptığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmada; 100 µl uygulanan II kompleksinin *S. aureus*’e karşı 16 mm inhibisyon zonu ile en yüksek oranda antibakteriyel özellik gösterdiği tespit edilmiştir. 50 µl

uygulamada ise tüm kompleksler *S. aureus*’e karşı 8mm inhibisyon zon çapı göstermişlerdir. 100 µl uygulanan I kompleksi, *E. coli*’ye karşı 12 mm inhibisyon zon çapı meydana getirmiştir. II kompleksi *E. coli*’ye karşı antibakteriyel özellik göstermemiştir. III kompleksi *S. aureus*’a karşı 100 µl uygulandığında 12 mm zon çapı meydana getirmiştir. Bu kompleks *E. coli*’ye karşı 50 µl konsantrastonda her hangi bir antibakteriyel aktivite göstermemiştir.

Çizelge 3. Komplekslerin mikroorganizma suşları üzerinde oluşturduğu inhibisyon zon çapları (mm).

	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>		
Uygulamalar	50 µl	100 µl	50 µl	100 µl
Kompleks I	8 mm	12 mm	8 mm	12 mm
Kompleks II	8 mm	16 mm	0	0
Kompleks III	8 mm	12 mm	0	8 mm

### SONUÇ

4-formilbenzoik asidin izonikotinamid içeren Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları yapılan üç kompleksin koordinasyon yapılarının birbirinden farklı olduğu görüldü. Kompleks I ve II oktahedral bir yapıya sahiptir. Fakat Kompleks I’in tek çekirdekli kompleks II’nin ise çift çekirdekli olması yapıları birbirinden ayırmaktadır. Bunun yanında Kompleks I’de koordine olmuş ve koordine olmamış olmak üzere toplam altı molekül su varken kompleks II’nin yapısında su olmadığı ve 4-formilbenzoat anyonlarıyla koordine olduğu görülmektedir. Kompleks III’de ise polimerik bir yapı meydana gelmiştir. Sentezlenen bu komplekslerin antibakteriyel etkileri incelendi ve sentezlenen üç kompleksinde bakteri suşları üzerinde farklı antibakteriyel etki yaptığı tespit edildi.

Geleneksel olarak kullanılan birçok antibiyotığın *Stafilococcus spp* ve *E. coli* üzerinde etkisinin çok az olduğu ve patojen bakterilerinin antibiyotiklere karşı direnç geliştirdiği belirtilmiştir (Sugeçti ve Koçer 2015). Özellikle hastane enfeksiyonu olarak bilinen patojen *S. aureus* ve *E. coli*’nin antibiyotik direncinin her geçen gün artması, yeni kimyasalların araştırılmasının önemini artırmıştır. Kompleks II’nin ve kompleks III’ün *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi doğru konsantrasyonlarda kullanıldığında alternatif kimyasal yöntem olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Aynı zamanda kompleks I’in 100 µl konsantrasyonları her iki bakteride de önemli antibakteriyel özellik göstermiştir. Sonuç olarak komplekslerin klinik patojen bakteriler üzerinde oluşturduğu antibakteriyel aktivite, metal komplekslerinin güçlü antibakteriyel aktivite sahip olduğunu ve yaygın patojen bakterilere karşı kullanılan antibiyotiklere alternatif olabileceğini göstermiştir.

### KAYNAKLAR

- Aguiar I de, Tavares A, Roveda AC, da Silva ACH, Marino LB, Lopes ÉO, Pavan FR, Lopes LGF, Franco DW, 2015. Antitubercular activity of Ru (II) isoniazid complexes. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 70: 45–54.
- Ahuja IS, Prasad I, 1976. Isonicotinamide complexes with some metal(II) halides and pseudohalides. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 12: 777–784.
- Al-Saif FA, Moamen S. Refat, 2012. Ten metal complexes of vitamin B3/niacin: Spectroscopic, thermal, antibacterial,

antifungal, cytotoxicity and antitumor studies of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II), Pt(IV) and Au(III) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1021: 40–52.

- Altun Ö, Şuözer M., 2017. Synthesis, spectral analysis, stability constants, antioxidant and biological activities of Co (II), Ni (II) and Cu (II) mixed ligand complexes of nicotinamide, theophylline and thiocyanate. *Journal of Molecular Structure*, 1149: 307–314.

- CLSI (Clinical and laboratory Standards Institute), 2005. Performance Standard for Antimicrobial Susceptibility Testing. Fifteenth Informational Supplement. Document M100-S15, CLSI, Wayne, PA.
- David, A.P., McCuen, J.P, 1988. Manual of BBL Products and Laboratory Procedures. Sixth Edition. U.S.A, 67-72.
- Hökelek T, Yılmaz F, Tercan B, Sertçelik M, Necefoğlu H, 2009a. Tetraaquabis(isonicotinamide-κN1)cobalt(II) bis(4-formylbenzoate) dihydrate. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 65: m1130–m1131.
- Hökelek T, Yılmaz F, Tercan B, Sertçelik M, Necefoğlu H, 2009b. catena-Poly[[[4-formylbenzoato-κO1)(isonicotinamide-κN1)zinc(II)]-μ-4-formylbenzoato-κ2O1:O1']. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 65: m1399–m1400.
- Kismali G, Emen FM, Yesilkaynak T, Meral O, Demirkiran D, Sel T, Kulcu N, 2012. The cell death pathway induced by metal halide complexes of pyridine and derivative ligands in hepatocellular carcinoma cells - necrosis or apoptosis? European Review for Medical and Pharmacological Sciences, 16: 1001–1012.
- Mohamed GG, Omar MM, Hindy AMM, 2005. Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 62: 1140–1150.
- Murray, P.R., Baron, E.J, Pfaller, M.A., Tenover, F.C., Tenover, R.H, 1999. Manual of Clinical Microbiology 7th Edition. ASM: Washington DC.
- Sertçelik M, Çaylak Delibaş N, Necefoğlu H, Hökelek T, 2013. Bis(μ-4-formylbenzoato-κ2O:O')bis[(4-formylbenzoato-κ2O,O')bis(isonicotinamide-κN1)copper(II)]. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 69: m290–m291.
- Sugeçti, S and Koçer, F, 2015 Antimicrobial Activity Against Clinical Pathogenic Microorganisms of Commercially Important Natural Extract. Journal of Anatolian Natural Sciences, 6: 28-34
- Surendra Dilip C, Thangaraj V, Paul Raj A, 2016. Synthesis, spectroscopic characterisation, biological and DNA cleavage properties of complexes of nicotinamide. Arabian Journal of Chemistry, 9: S731–S742.





## Determination of Essential Oil Composition and Investigation of Phenolic Substance and Antioxidant Effect of “*Helichrysum stoechas*” from Hatay

İsmail AKCA<sup>1</sup>, Mahir TİMUR<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** This study was carried out to determine the essential oil composition, antioxidant capacity and total phenolic substance of *Helichrysum stoechas* which was gathered from Hatay region. *H. stoechas* had a moisture content of 13.55 weight%, while the essential oil content of 0.3 wt% and ten volatile compounds were determined and identified by GC. Predominantly volatile components are rosifoliol 4.89%, 3-methoxy- $\gamma$ -asarone 34.69%, elemicin 3.24%, myristicin 23.35%, apiol 27.38%. Methanol soluble fraction was found to be 15.3%. Total phenol concentration was found 256.55  $\pm$  3.7 mg gallic acid equivalent/g of extract powder. DPPH free radical-scavenging activity IC<sub>50</sub> was found as 2.76  $\pm$  44x10<sup>-2</sup> mg mL<sup>-1</sup>. The inhibition value of methanolic extract was compared with BHA and BHT. The volatile oil is rich in hallucinogenic elemicin and myristicin. Obtained results showed that the methanolic extract was rich in phenolic content and has a close antioxidant activity to the synthetic antioxidants BHT and BHA.

**Keywords:** *Helichrysum stoechas*, essential oil, antioxidant activity, total phenolic content.

## Hatay’da yetişen “*Helichrysum stoechas*” ın Fenolik Madde ve Antioksidan Etkilerinin incelenmesi ve Esansiyel Yağ Bileşiminin Belirlenmesi

**ÖZET:** Bu çalışma, Hatay bölgesinden toplanan *H. stoechas*’ın esansiyel yağ bileşimi, antioksidan kapasitesi ve toplam fenolik içeriğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. *H. stoechas* ağırlıkça % 13,55 nem içeriğine sahipken, esansiyel yağ içeriği ağırlıkça % 0,3 oranında olup içerdiği on uçucu bileşik GC ile belirlenmiştir. Ağırlıklı olarak uçucu bileşenler rosifoliol % 4,89, 3-metoksi-y-ason % 34,69, elemisin % 3,24, miristin % 23,35, apiol % 27,38’dir. Metanolde çözünen madde miktarı % 15,3 olarak bulundu. Toplam fenolik madde konsantrasyonu 256,55  $\pm$  3,7mg Gallik asit eşdeğeri/g olarak bulunmuştur. DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi IC<sub>50</sub> değeri 2,76  $\pm$  44x10<sup>-2</sup> mg mL<sup>-1</sup> olarak bulundu. Metanolik ekstrenin inhibisyon değeri BHA ve BHT ile karşılaştırıldı. Uçucu yağ, halüsinojenik özelliğe sahip elemisin ve miristin açısından zengindir. Elde edilen sonuçlar, metanolik ekstraktının fenolik madde bakımından zengin olduğunu ve sentetik antioksidanlar BHT ve BHA’ya yakın bir antioksidan etkinliğe sahip olduğunu gösterdi.

**Anahtar kelimeler:** *Helichrysum stoechas*, uçucu yağ, antioksidant aktivite, toplam fenolik madde

<sup>1</sup> İsmail AKCA (0000-0002-7786-7054), Mahir TİMUR (0000-0001-5914-607X), Mustafa Kemal University, Altınözü Vocational School, Department of Food Process, Hatay, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mahir TİMUR, mahirtimur@gmail.com

## INTRODUCTION

*Helichrysum stoechas* (*Helichrysum stoechas* (L.) MOENCH) is a species of *Helichrysum* Gaertner in the family Asteraceae, in Europe and in the Mediterranean region (Italy, the Balkans, Cyprus, Lebanon, Cyrenaica and northwest Africa) (<http://www.pfaf.org/User/Plant.aspx?LatinName=Helichrysum+stoechas>).

*Helichrysum* species have traditionally been used to treat injuries, infections, and respiratory conditions (Hutchings et al., 1996). *Helichrysum* genus in Turkey is widely used as a public struggle in the treatment of diuretics, lithography and stomach pain in folk medicine (Sezik et al., 2001). *H. Stoechas* is an expectorant and is used in the treatment of colds (Grieve, 1984).

People traditionally benefit from medicinal herbs to protect themselves from diseases. Essential oils have been used since ancient times for medical and health purposes, perfumes and cosmetics, as well as in some types of household cleaner (Manniche, 1999; Krishna et al., 2000). In terms of alternative medicine, essential oils are most frequently used today in aromatherapy. There is a huge amount of useful plant extracts which can be used or aromatherapy (Esposito et al., 2014).

The composition of the essential oil may vary in quality, quantity and composition depending on the climate, soil composition, plant organ, age and vegetative cycle stage (Masotti et al., 2003; Angioni et al., 2006).

Essential oil composed mainly of rosifoliol, 3-methoxy- $\gamma$ -asarone, elemicin, myristicin and apiol are accountable for the distinct odor and flavor of *H. Stoechas*. The essential oil is a pale yellow color and has a more bitter scent compared to the fresh plant. Oil contains in excess amount of elemicin and myristicin.

However, elemicin and myristicin are responsible for most of the pharmacological effects (Latha et al., 2005). Elemicin is partly responsible for the hallucinogenic properties of medical herbs. Myristicin and elemicin rich essential oils have been reported to be reproduced many of the psychotropic characteristics of plant (Truitt, 1967).

Myristicin and elemicin can be converted to chemicals similar to hallucinogens, such as TMA (3,4,5-trimethoxyamphetamine) (Weil, 1965) or MMDA (3-methoxy-4,5-methylene dioxamphetamine)

(Kalbhen, 1971) which both known as hallucinogens. The structure of MMDA is similar to MDMA also known as Ecstasy (Shulgin, 1966).

Butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) are synthetic antioxidants that are often added to foods to prolong the storage stability (Suh et al., 2005; Race, 2009).

Because of their carcinogenicity and some side effects they have restrictions on use. So in the last few years people have preferred to use natural products instead of customary preservatives (Ksouri et al., 2009). Phenolic compounds in natural products are the major active groups that function as radical scavengers and antioxidants (Halliwell et al., 1992). The harmful effect of free radicals can be prevented by antioxidant substances which cleanse free radicals and detoxify the organism (Wang et al., 1996; Zheng and Wang, 2001).

As a result, consumers are interested in natural products including spices, herbs, especially plant extracts and their essential oils to enhance the flavor, color and aroma of the dishes (Bannach et al., 2012).

Today, many people prefer to use herbal remedies prepared from medicinal plants instead of chemical medicines when they are sick.

In this study, essential oil composition with the total phenolic substance and antioxidant activity of methanol extract of *H. Stoechas* which locally known as kudama, growing in the region of HATAY Antakya Castle was determined.

## MATERIAL AND METHODS

### Essential oil extraction and GC analysis

The air dried and milled plant was subjected to steam distillation using a Clevenger apparatus for 3 hours. The resulting volatile oil was dried over anhydrous sodium sulfate and after filtration it was stored at +4 °C until analysis.

GC-MS analysis was performed with an HP6890 gas chromatography device combined with a mass detector. The analytes were separated using a HP-5MS column (30m  $\times$  250  $\mu$ m, 0.25  $\mu$ m film thickness) using Helium (99.99%) as the carrier gas at a flow rate of 0.9 mL min<sup>-1</sup>. The oven temperature was kept at 45 °C for

5 minutes and then heated to 220 °C at 3 °C min<sup>-1</sup> and held at 250 °C for 10 minutes. One microliter ether solution of the essential oil was injected.

### Methanolic extract

Firstly, *H. stoechas* was ground in an electric blender and for removing its fatty oil, it was extracted with a Soxhlet apparatus by using petroleum ether. Then the defatted plant material was extracted with methanol. Approximately 100 g of plant was soaked for 2 hours at 40 °C in 400 mL methanol. This process has been repeated ten times. The solution was filtered and the filtrate was concentrated at 40 °C using a rotary evaporator. The extract was stored at -4 °C until analysis.

### Total phenolic substance

The total phenolic substance of methanolic extract was determined by the Folin-Ciocalteu method (Singleton and Rossi, 1965; Zheleva-Dimitrova et al., 2010). All analyzes were performed in triplicate. For the calibration curve Gallic acid was used as a standard. The amount of phenolic substance was calculated from the calibration curve. The total phenolic concentration was expressed as the Gallic acid equivalent (mg GAE/g of extract powder). Phenolic contents of the plant extracts were determined by using 0.25 mL of sample (0.4 mg/mL), 1.25 mL of 10 % dilution of Folin-Ciocalteu reagent and 3.75 mL of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10%, w/v). The resulting mixture was incubated at room temperature for 15 minutes and the absorbances were measured at 765 nm.

### DPPH radical-scavenging activity

Using the DPPH radical method, the free radical scavenging activity of the methanolic extract of *Helichrysum Stoechas* was measured in terms of radical scavenging ability. (Ozgen et al., 2010). 3.75 ml methanol solution of the DPPH (6×10<sup>-5</sup> mol/L) was added to 1.25 ml methanol solution of extract (or standard) at different concentrations (0.1-0.00625mg/mL). Incubated at 40°C in a thermostatic bath 30 minutes and then decreasing of the absorbance (n=3) was measured at 517nm. For comparison with synthetic antioxidants BHT and BHA as positive control the same procedure was repeated. DPPH scavenging ability was calculated as Inhibition level (I %) of the free radical.

Inhibition level (I %) was calculated as follows:

$$I \% = (A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}}/A_{\text{blank}}) \times 100 \quad (1)$$

Where, the absorbance of the control reaction is  $A_{\text{blank}}$  (containing all reagents except the test compound) and the absorbance of the test compound is  $A_{\text{sample}}$ . 50% inhibition value (IC<sub>50</sub>) was calculated from by plotting the inhibition percentage against extract concentration.

### Total antioxidant capacity (CUPRAC method)

The total antioxidant capacity of methanolic extract was determined by the CUPRAC method (Apak et. al., 2006). Measurements were made at 450 nm and calculations were carried out with a calibration curve obtained with TROLOX. Total antioxidant concentrations were expressed as trolox equivalent mmol TR/g dry matter.

1 ml CuCl<sub>2</sub> solution (1.0×10<sup>-2</sup> M), 1 ml neocuproine alcoholic solution (7.5×10<sup>-3</sup> M) and 1 ml NH<sub>4</sub>Ac buffer solution were added to a test tube and then by mixing; (x) ml extract followed by (1.1-x) ml water were then added (total volume, 4.1 ml) and mixed. Absorbance (at 450 nm) was measured after 30 min against a reagent blank. In the CUPRAC method, the molar absorptivity of trolox is  $\epsilon=1.67 \times 10^4$  L/mol.cm, and the calibration curve for trolox is a line passing through the origin, the trolox equivalent molar concentration of the methanol extract sample in the final solution may be found by dividing the observed absorbance by  $\epsilon$  for trolox.

Calculation of trolox equivalent antioxidant capacity is as follows:

$$\text{Capacity (mmol TR/g)} = (A_f / \epsilon_{\text{TR}}) \times (V_f / V_s) \times r \quad (2)$$

$A_f$ : final absorbance of sample

$\epsilon_{\text{TR}}$ : molar absorptivity of trolox

$V_f$ : final volume

$V_s$ : sample volume

$r$ : dilution factor

$V_{\text{cup}}$ : initial volume of sample or trolox

$m$ : (g) dry matter

## RESULTS AND DISCUSSION

*H. stoechas* essential oil was obtained using Clevenger apparatus by using all portions the plant (flower, leaf and body). The color of the volatile oil is light yellow and the total yield of dry matter was

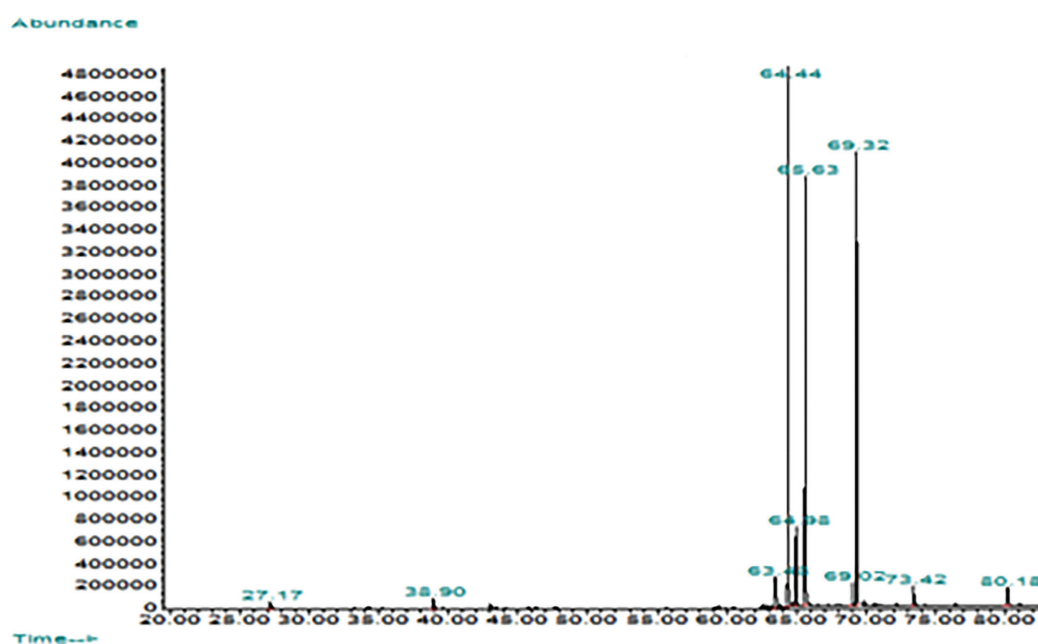
found to be 0.3% (w w<sup>-1</sup>). In GC analysis, the volatile oil constituents and their percentages were identified on HP 5 capillary column and listed according to their elution order as in Table 1.

**Table 1.** Volatile constituents of *H. stoechas*

Peak no	Time	Components	Cas No.	%
1	27.17	D-Fenchone	004695-62-9	0.77
2	38.90	Caryophyllene	000087-44-5	1.10
3	63.48	Rosifoliol	063891-61-2	4.89
4	64.44	3-methoxy- $\gamma$ -asarone	015361-99-6	34.69
5	64.98	Elemicin	000487-11-6	3.24
6	65.63	Myristicin	000607-91-0	23.35
7	69.02	Lauric acid	000143-07-7	1.17
8	69.32	Apiol	000523-80-8	27.38
9	73.42	Myristic acid	000544-63-8	1.38
10	80.18	Pentadecanoic acid	001002-84-2	2.03

In the essential oil, ten components were found (Fig.1). Major components of the volatile oil are

rosifoliol, 3-methoxy- $\gamma$ -asarone, elemicin, myristicin and apiol.



**Figure 1.** GC spectrum of *H. Stoechas* essential oil.

Total phenolic substance of the methanol extracts of *H. stoechas* was determined according to the Folin-Ciocalteu method. Total phenolic content was 256.55

± 3.7 mg Gallic acid equivalent/g of extract powder in reference to the standard curve,  $y=1,9409x+0,0032$ ,  $r^2=0,9996$  (Fig. 2).

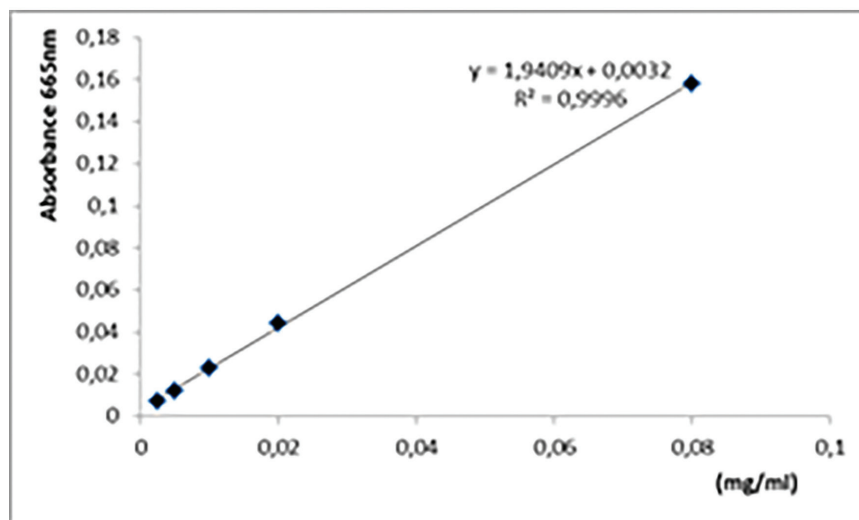


Figure 2. Calibration curve of Gallic acid.

The free radical scavenging effect was determined according to the DPPH method and the result was compared with BHA and BHT.

Inhibition values of solutions at the same concentration (0.1000-0.00625 mg mL<sup>-1</sup>) were calculated by using equation 1.

Inhibition value of *H. stoechas* methanol extract; 90.40%, 65.1%, 48.32%, 22.56%, 8.76%, BHA; 93.33%, 92.67%, 92.00%, 91.61%, 86.28% and BHT; 93.20%, 92.31%, 90.92%, 80.71%, 63.14% respectively (Fig. 3).

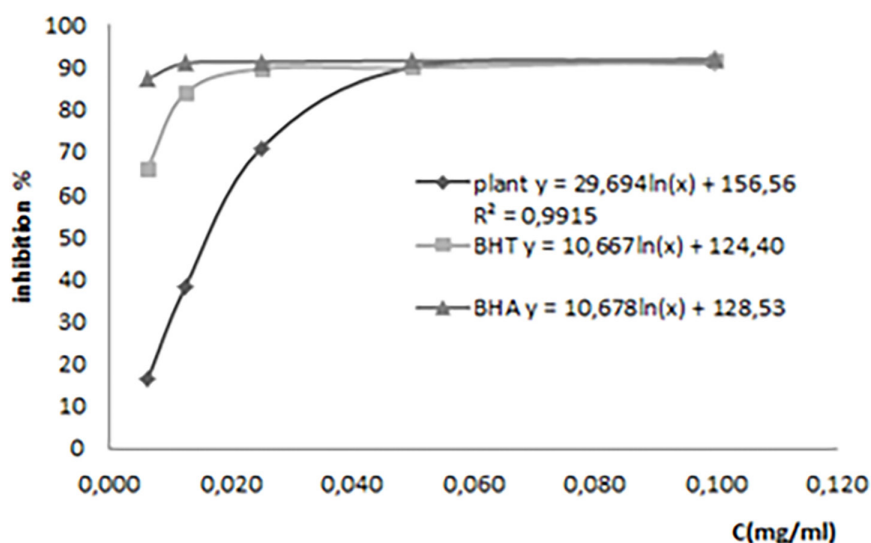


Figure 3. Comparison of inhibition value of *H. stoechas*, BHT and BHA



DPPH radical-scavenging activity  $IC_{50}$  values required for the 50% inhibition of the DPPH radical in the reaction medium were calculated from equations in Fig. 3 and found to be BHA:  $6.40 \pm 0.19 \times 10^{-4}$ , *H. Stoechas*:  $2.76 \pm 0.44 \times 10^{-2}$  and BHT:  $9.35 \pm 0.37 \times 10^{-4}$  mg mL<sup>-1</sup>, respectively. The low  $IC_{50}$  value is indicative of the high radical scavenging activity.

The DPPH removal activity of the standards and plant extract was found to decrease as plant extract < BHA < BHT. Reductive Antioxidant Capacity was determined according to CUPRAC method. The CUPRAC antioxidant assay for Trolox at different dilutions, depicted in Fig. 4 showed agreement ( $r=0.985$ ) CUPRAC values was decreased proportional to dilution ratio.

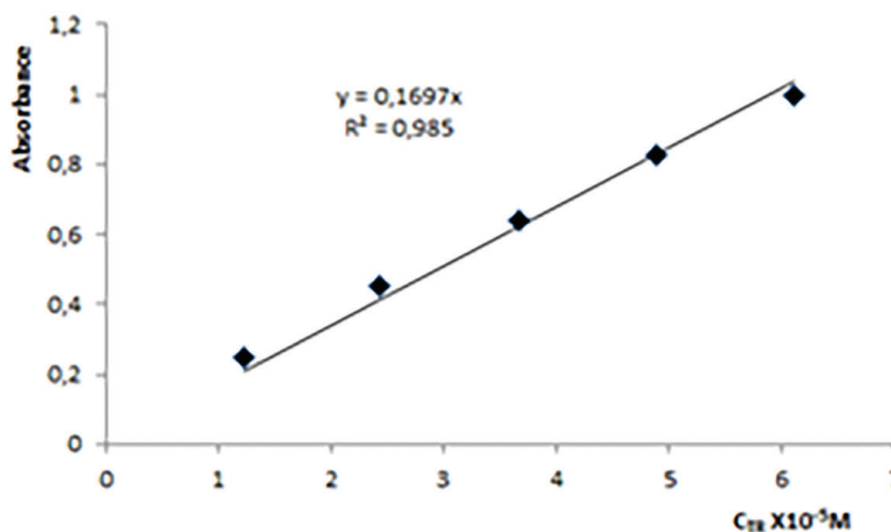


Figure 4. Calibration curve of Trolox (TR)

TEAC<sub>CUPRAC</sub> value was calculated by using equation 2 and Trolox calibration curve. It was seen that both values were close to each other.

Cupric reducing antioxidant capacity (From the Trolox calibration curve) TEAC<sub>CUPRAC</sub>: 8.31 mmol TR/g and from the formula, calculated TEAC<sub>CUPRAC</sub>: 8.44 mmol TR/g was found as. Calculated and measured CUPRAC values are in an agreement.

## CONCLUSION

As a conclusion; for better pharmacognostical knowledge of *H. stoechas* which grown in Hatay region, the essential oil composition, antioxidant capacity and

total phenolic substance of the plant were determined. It has been found that volatile oil is rich in hallucinogenic elemicin and myristicin. Obtained results showed that the methanolic extract of *H. Stoechas* was rich in phenolic content and has a close antioxidant activity to the synthetic antioxidants BHT and BHA.

## ABBREVIATION USED

GC: Gas chromatography; %: Percentage; GAE: Gallic acid equivalents; TR: Trolox; mL: milliliter; BHA: Butylated hydroxyanisole; BHT: Butylated hydroxytoluene; DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl;  $\mu$ m: Micrometer



## REFERENCES

- Apak R, Güçlü K, Özyürek M, Karademir SE, Erçağ E, 2006. The cupric ion reducing antioxidant capacity and polyphenolic content of some herbal teas. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 57:292-304.
- Angioni A, Barra A, Coroneo V, Dessis S, Cabras P, 2006. Chemical composition, seasonal variability, and antifungal activity of *Lavandula stoechas* L. ssp. *stoechas* essential oils from stem/leaves and flowers. *J. Agric. Food. Chem.* 54:4364–4370.
- Bannach U, Tiebe C, Hübert T, 2012. Multigas sensors for the quality control of spice mixtures. *Food Control*, 26:23-27.
- Esposito ER, Bystrek MV, Klein JS, 2014. An elective course in aromatherapy science. *Am. J. Pharm. Educ.* 78(4):1-9.
- Grieve A, 1984. *Modern Herbal*. Penguin press. ISBN 0-14-046-440-9.
- Halliwell B, Gutteridge JMC, Cross CE, 1992. Free radicals antioxidants, and human disease: Where are we now?. *J. Lab. Clin. Med.* 119:598–620.
- Hutchings A, Scott AH, Lewis G, Cunningham AB, 1996. *Zulu medicinal plants: an inventory*. Pietermaritzburg: Natal University Press.
- Kalbhen DA, 1971. Nutmeg as a narcotic. A contribution to the chemistry and pharmacology of nutmeg (*Myristica fragrans*). *Angew. Chem. Int. Ed.* 10:370-374.
- Krishna A, Tiwari R, Kumar S, 2000. Aromatherapy-an alternative health care through essential oils. *JMAPS*, 22:798-804.
- Ksouri R, Falleh H, Megdiche W, Trabelsi N, Mhamdi B, Chaieb K, 2009. Antioxidant and antimicrobial activities of the edible medicinal halophyte *Tamarix gallica* L. and related polyphenolic constituents. *Food Chem. Toxicol*, 47:2083-2091.
- Latha PG, Sindhu PG, Suja SR, Geetha BS, Pushpangadan P, Rajasekharan S, 2005. Pharmacology and chemistry of *Myristica fragrans* Houtt. A review. *JOSAC*, 14:94-101.
- Manniche L, 1999. *Sacred luxuries: fragrance, aromatherapy and cosmetics in ancient Egypt*. New York: Cornell University Press.
- Masotti V, Juteau F, Bessie`re JM, Viano J, 2003. Seasonal and phenological variations of the essential oil from the narrow endemic species *Artemisia molinieri* and its biological activities. *J. Agric. Food. Chem.* 51:7115–7121.
- Ozgen M, Scheerens JC, Reese RN, Miller RA, 2010. Total phenolic, anthocyanin contents and antioxidant capacity of selected elderberry (*Sambucus canadensis* L.) accessions. *Pharmacogn. Mag.* 6(23):198-203.
- Plants For A Future, 1996-2012. <http://www.pfaf.org/User/Plant.aspx?LatinName=Helichrysum+stoechas>
- Race S, 2009. *Antioxidants The truth about BHA, BHT, TBHQ and other antioxidants used as food additives*. Tigmor Books UK.
- Sezik E, Yesilada E, Honda G, Takaishi Y, Takeda, Y, Tanaka T, 2001. Traditional medicine in Turkey. X. Folk medicine in Central Anatolia. *J. Ethnopharmacol*, 75, 95–115.
- Shulgin AT, 1966. Possible implication of Myristicin as a psychotropic substance. *Nature*. 210:380-384.
- Singleton VL, Rossi JR, 1965. Colorimetry of total Phenolics with Phosphomolybdic- Phosphotungstic Acid Reagents. *J. Enol. Vitic.* 16(3):144-158.
- Suh HJ, Chung MS, Cho YH, Kim JW, Kim DH, Han KW, Kim CJ, 2005. Estimated daily intakes of butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT) and tert-butyl hydroquinone (TBHQ) antioxidants in Korea. *Food Addit. Contam. A.* 22(12):1176-1188.
- Truitt EB, 1967. *The pharmacology of Myristicin and nutmeg*. Washington: Public health service publications; 1645:215-222.
- Wang H, Cao G, Prior RL, 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food. Chem.* 44:701–705.
- Weil AT, 1965. Nutmeg as a narcotic. *Econ. Bot.* 19:194-217.
- Zheleva-Dimitrova D, Nedialkov P, Kitanov G, 2010. Radical scavenging and antioxidant activities of methanolic extracts from *Hypericum* species growing in Bulgaria. *Pharmacogn. Mag.* 6:74-78.
- Zheng W, Wang SY, 2001. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. *J. Agric. Food. Chem.* 49:5165–5170.



## Linalool Baskılı Polimer Sentezi

Mert SOYSAL<sup>1</sup>

**ÖZET:** Spesifik tanıma özelliği bakımından molekül baskılama tekniği, üç boyutlu polimerik malzemelerin hazırlanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Üç boyutlu olarak çapraz bağlanmış polimerik malzemeler, kalıp molekülünün bulunduğu ortamdaki fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirler. Daha sonra, uygun sökme prosedürüyle kalıp molekülünün şekil, boyut ve fonksiyonel gruplarına ait tamamlayıcı tanıma bölgeleri oluşturulur. Böylelikle, molekül baskılı polimerler, kalıp moleküle karşı seçici özellik göstermesinin yanı sıra kararlı bir yapıda bulunması, sıcaklığa ve basınca karşı dayanıklı, kimyasallara karşı dirençli olmaları ve tekrar kullanılabilirliği gibi özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde, molekül baskılama tekniği, kromatografi, sensör vb. gibi çeşitli analitik tekniklerle başarı bir şekilde birleştirilmiştir. Linalool maddesinin kalıp molekül olarak sentezlenen molekül baskılı polimerler, literatürde ilk kez bu çalışma ile yapılmıştır. Molekül baskılı polimerlerin sentezinde, monomer olarak metakrilik asit, çapraz bağlayıcı olarak da etilenglikol dimetakrilat seçilmiştir. Baskılı polimerler süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen baskılı polimerler ile grafit tozunun uygun oranlarında karıştırılmasıyla karbon pasta hazırlanmış ve elde imal edilmiş olan elektrotların içerisine bu pasta doldurularak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Elektrokimya, linalool, molekül baskılı polimer

## Synthesis of Linalool Imprinted Polymer

**ABSTRACT:** Molecular imprinting has become a powerful tool for the preparation of three dimensional polymeric materials with special recognition ability. The three dimensionally cross-linked polymeric materials are obtained by polymerization of functional monomers in the presence of template molecule. Then, leaching of template molecules by a leaching procedure generates the recognition cavities complementary to the shape, size and functional groups of the template molecules. Thus, molecularly imprinted polymers are often used because of their stability, their resistance to temperature and pressure, resistance to effects of the chemicals and their re-use, as well as their selective properties against template molecule. Nowadays, molecular imprinting technique has been successfully assembled with a several of analytical techniques in chromatography, sensor etc. Molecularly imprinted polymers synthesized as a template molecule of linalool have been studied for the first time in the literature. In the synthesis of molecularly imprinted polymers, methacrylic acid as a monomer and ethylene glycol dimethacrylate as cross-linker were chosen. Imprinted polymers were synthesized by the suspension polymerization method. The carbon paste was prepared by mixing the obtained imprinted polymers with graphite powder at appropriate ratios and electrochemical measurements were made by filling this carbon paste into the hand-made electrodes.

**Keywords:** Electrochemistry, linalool, molecular imprinted polymer

<sup>1</sup> Mert SOYSAL (0000-0002-5685-0261), Adnan Menderes Üniversitesi Aydın Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Aydın, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mert SOYSAL, mertsoysal@gmail.com

\* Bu çalışma 23-28 Ağustos 2015 tarihinde Çanakkale’de düzenlenen 27. Ulusal Kimya Kongresinde Sözlü Bildiri olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

İkincil metabolitler, bitkilerde çok önemli, fonksiyonları olan karmaşık kimyasal bileşenlerdir. İkincil metabolitler, bitkinin ekosistemle olan ilişkisinde, çevresel koşullara uyumunda, savunma, korunma, hayatta kalma, nesillerini sürdürme gibi önemli olaylarda çeşitli avantajlar sağlayan kimyasal maddelerdir (Roulette ve ark., 2018; Chellappandian ve ark., 2018).

Son yıllarda, birçok endüstriyel alanda insan sağlığını tehdit edici sentetik ürünleri yerini, doğal olan bitkisel kaynaklı ikincil metabolitler almıştır (Yang ve ark., 2018; Roulette ve ark., 2018). İkincil metabolitler; alkaloidler, glikozitler, antosiyadinler, tanenler, reçineler ve uçucu yağlar olarak sınıflandırılabilir. Doğal bitki ürünleri çok sayıda endüstride doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılmaktadır (Siciliano ve ark., 2018; Roulette ve ark., 2018). Özellikle, uçucu yağlar, reçineler, taninler, doğal plastikler, boyar maddeler ilaçların kaynağı halindedirler (Mitrova ve ark., 2018; Archer ve ark., 2018).

Molekül baskılama tekniği temel olarak üç basamakta meydana gelir. Birinci basamakta, fonksiyonel grup veya gruplar ihtiva eden monomer, kalıp molekül ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler ile ön kompleks oluşturulur. İkinci basamakta, oluşturulan bu ön kompleks, uygun bir çapraz bağlayıcı ve polimer başlatıcısı yardımıyla polimerleştirme işlemi başlatılır. Son olarak da, baskılanmış polimer uygun bir çözücü ve/veya çözücü sistemi ile yıkanarak yapıdaki kalıp molekülünün uzaklaştırılması sağlanır. Böylelikle elde edilen polimerik yapı, kalıp molekülün yani analitin üç boyutlu kimyasal yapısını tanıyan ve oldukça seçici özellik taşıyan bir akıllı malzeme elde edilir (Orozco ve ark., 2013; Soysal ve ark., 2013; Tang ve ark., 2016). Spesifik bağlanma bölgeleri ihtiva eden molekül baskılı polimerler, yüksek özgülükleri, kolay hazırlanabilmeleri, fiziksel ve kimyasal anlamda dayanıklı malzeme olması nedeniyle birçok analitik uygulamada sık olarak kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu (Demirkurt ve ark., 2018; Garcia ve ark., 2018), kromatografi (Bayram ve ark., 2017; Xu ve ark., 2018), katalitik (Ou ve ark., 2018) ve sensör (Li ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Ou ve ark., 2018) uygulamaları gibi analitik tekniklerde molekül baskılı polimerlerin kullanımına yönelik çalışmalar, 2000'li

yıllardan itibaren hızlı bir yükseliş içerisinde olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak terpen sınıfında bulunan linalool, metakrilik asit, etilenglikol dimetakrilat ve azoisobütironitril kimyasalları (sırasıyla kalıp molekül, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı) ile baskılı polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen linalool baskılı polimerin baskılama etkinliği, empedans spektroskopisi (Elshafey ve Radi, 2018) kullanılarak, baskılanmış ve sökülmemiş polimer ile hazırlanmış karbon pasta elektrotlarla elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kimyasallar ve Cihazlar

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), metakrilik asit (MAA), polivinil alkol, 2,2'azoisobütironitril, metanol, asetik asit, borik asit, sodyum monofosfat, sodyum dihidrojen fosfat, hidroklorik asit, fosforik asit Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya), toluen ve linalool Merck (Darmstadt, Almanya)'den satın alınmıştır. Deneylerde, MTOPS 60 W Digital mekanik karıştırıcı, IVIUM Compact Stat Plus Modul elektroanalizör, IKEMAG ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, NÜVE EV018 Vakum etüvü, JSR JSON-100 Etüv, Labconco WaterPro PS ultra saf su cihazı, Thermo Scientific Orion 3 star pH metre ve Rocker 600 vakum pompası kullanılmıştır.

Adnan Menderes Üniversitesi Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) spektrofotometresi (Varian FTS 7000, ABD) kullanılarak polimer/monomer içeren KBr pellet hazırlanıp sentezlenen polimerler karakterize edilmiştir. Ayrıca, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan Taramalı Elektron Mikroskopu'nda (SEM) (FEI Quanta 250 FEG, ABD) sentezlenen polimerlerin yüzeylerini Au ile iletken hale getirilmesinden sonra yüzey morfolojisi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal hücrelerde kullanılan tampon çözeltiler deney aşamasına kadar cam şişelerin içerisinde +4 °C'de buzdolabında saklandı. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneylerinde kullanılan  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  çözeltisinin derişimi 2.5 mmol L<sup>-1</sup> olacak şekilde ultra saf suda hazırlandı.

### Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması

Önerilen bu çalışmada kullanılan yalın karbon pasta elektrotlar (CPE), (Soysal ve ark, 2013) çalışması referans alınarak, 1 g karbon pasta içeriğinde 0.70 g grafit tozu ve 0.30 g nujol var olacak şekilde hazırlandı. MIP veya NIP içeren CP elektrotlar ise konulan grafit tozunun çeyreği polimer olacak şekilde grafit matrisine en az 1 gün boyunca sabit sıcaklığı 40°C olacak şekilde vakumlanmış polimerlerin eklenmesiyle hazırlandı. Elde edilen CP elektrodun yüzeyinin düzgün ve pürüzsüz yapıda olması için mumlanmış kağıt üzerinde ölçüme hazırlandı.

### Elektrokimyasal Ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde, BAS model C3 Faraday kafesi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisinde MIP, NIP ve yalın elektrotlar çalışma elektrodu, Ag/AgCl (3.0 M) referans elektrodu ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

### Baskılı Polimer Sentezi

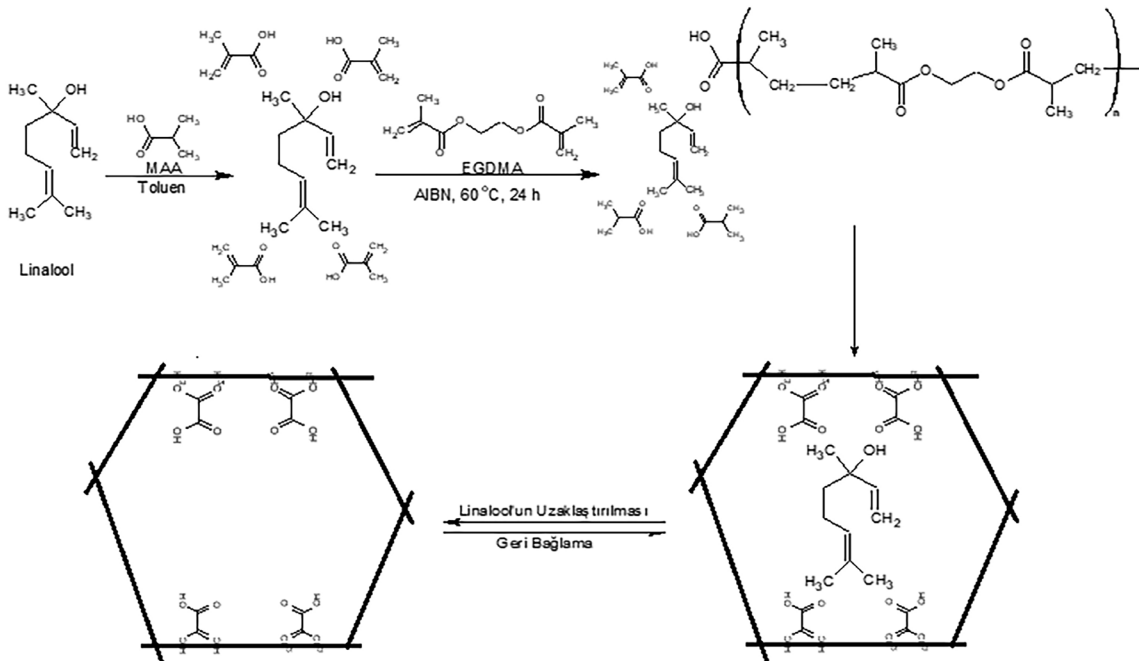
Metakrilik asit (MAA) monomerinin 4 mmol'ü ile 1 mmol Linalool molekülü, ön kompleks meydana getirmek için yaklaşık 1 saat boyunca 5 mL toluen içerisinde herhangi bir ısı işlemi yapılmadan karıştırıldı. Oluşturulan bu komplekse 20 mmol etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı eklenildi. Farklı bir beher içerisinde, süspansiyon polimerizasyonda kullanılması gereken su fazı için 20 mg polivinil alkol (PVA) 25 mL ultra saf suda homojenliği sağlamak için

ısıtılarak çözüldü. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler, polimerleşmenin gerçekleştirilmesi için yuvarlak dipli balona aktarıldı. Bu aşamadan sonra balonun içerisine 40 mg 2,2'-azoizobüronitril (AIBN) ilave edilerek polimerizasyonun başlaması sağlandı. Balonun içindeki karışım, sıcaklığı 60 °C olacak şekilde yağ banyosuna konulup mekanik karıştırıcı ile 1 gün boyunca 400 rpm hızında karıştırılması sağlandı. Aynı işlemler kalıp molekül içermeyen kontrol polimeri (NIP) elde etmek için tekrarlandı.

### Linalool Baskılı Polimerden Kalıp Molekülünün Uzaklaştırılması

Sentezlenen molekül baskılı polimerin yapısında bulunan Linalool'un polimerik yapıdan uzaklaştırılması için soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Soxhlet haznesine selülozdan yapılmış bir kartuşun içerisine konulan polimer, metanol-asetik asit (9:1) karışımında en az 1 gün süren yıkama işlemi yapıldı. Bu aşamadan sonra, kalıp molekülü uzaklaştırılmış polimer, en az 1 gün olacak şekilde 40 °C'lik vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması başlığı altında anlatıldığı gibi elektrotlar hazırlandı ve polimer yapısındaki kalıp molekülün varlığının tespiti için elektrokimyasal empedans spektroskopisinden yararlanıldı. Aynı işlemler kontrol polimer ve yalın karbon pasta elektrotlar için de yapıldı.

Linalool baskılı polimer sentezi ve linalool molekülünün yapıdan uzaklaştırılması sırasında meydana gelen olası tepkimeler aşağıda Şekil 1'de gösterilmiştir.



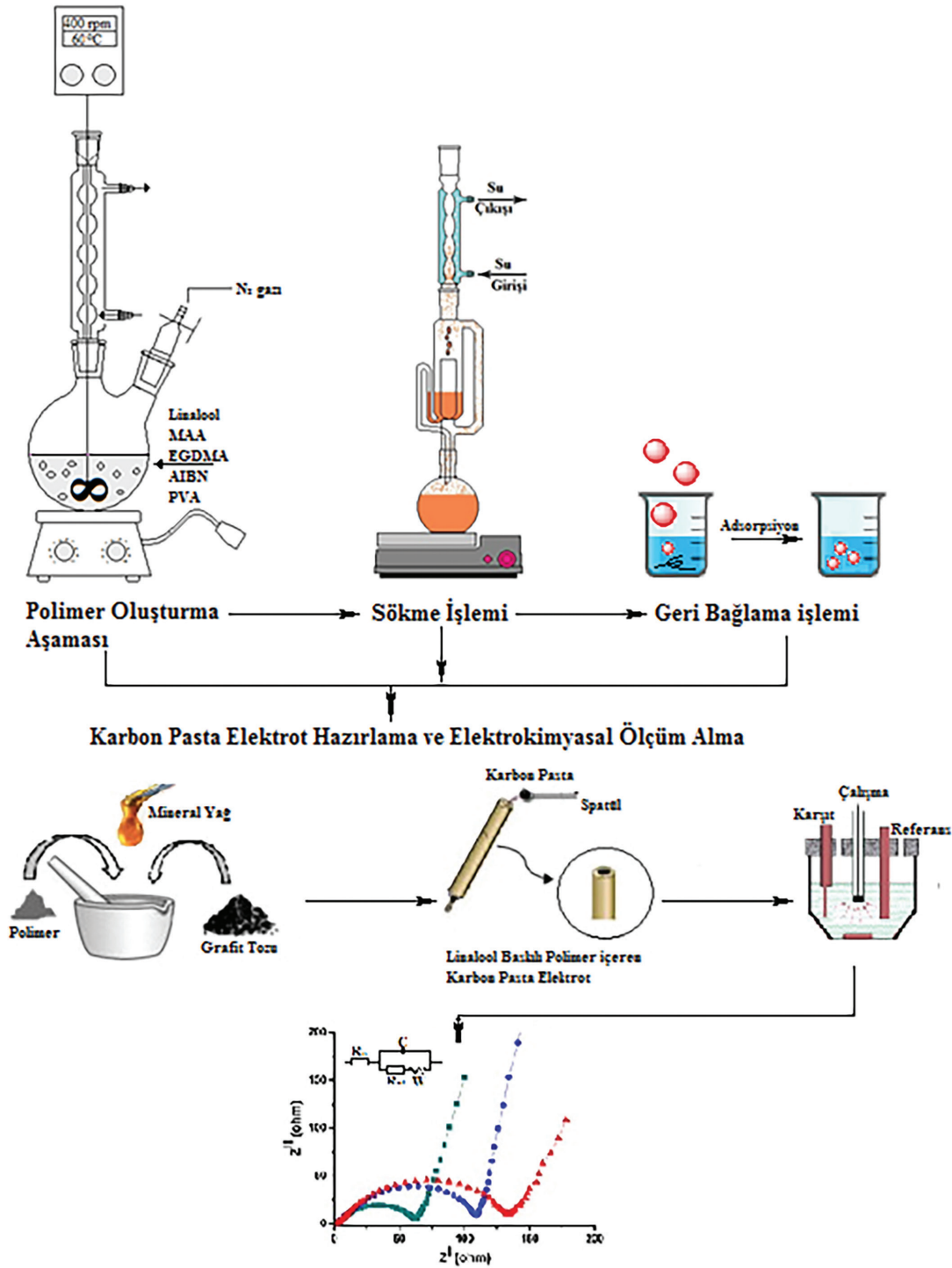
Şekil 1. Linalool baskılı mikroküreler hazırlanırken meydana gelen olası tepkimelerin şematik gösterimi

## Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

Karbon pasta elektrotların hazırlanması başlığında anlatıldığı gibi hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile 2.5 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> çözeltisi içerisinde

elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak elektrokimyasal ölçümler yapıldı.

Deneyde yapılan işlemlerin şeması Şekil 2’de gösterilmiştir.



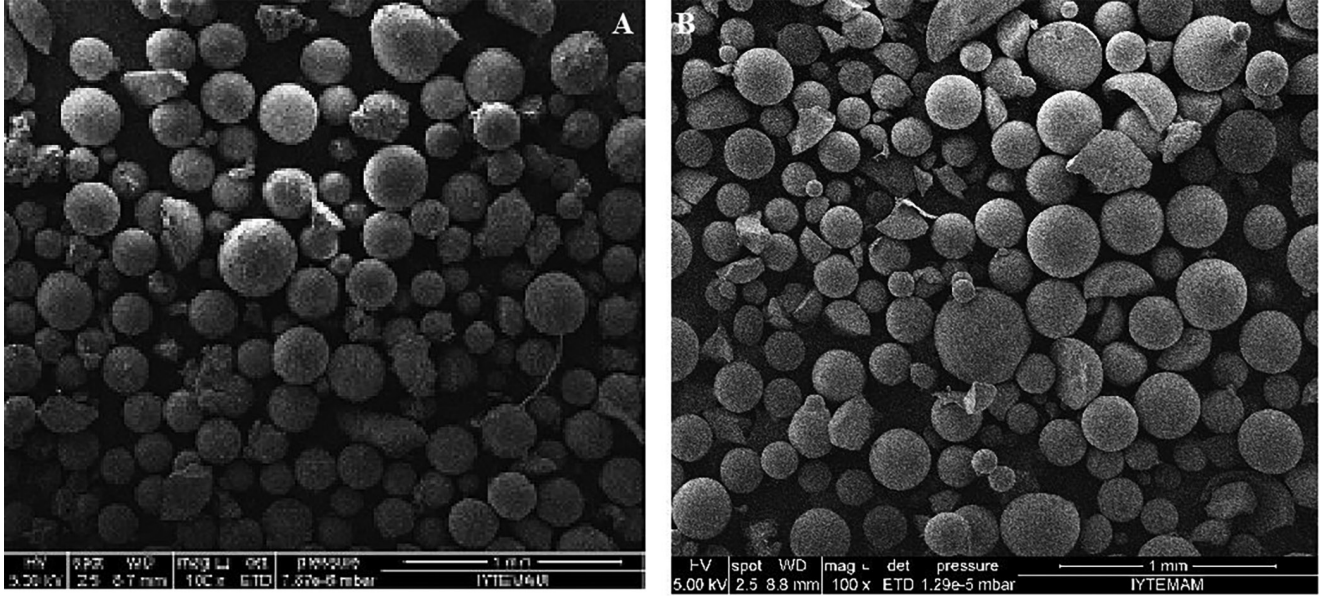
Şekil 2. Linalool baskılı polimer sentezi aşamalarında yapılan işlemlerin şematik gösterimi



### BULGULAR VE TARTIŞMA

0.5:4:20 ve 1:4:20 (sırasıyla kalıp molekül: monomer: çapraz bağlayıcı) mol oranlarında olmak üzere iki farklı polimer sentezi yapıldı. 1:4:20 mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisinin

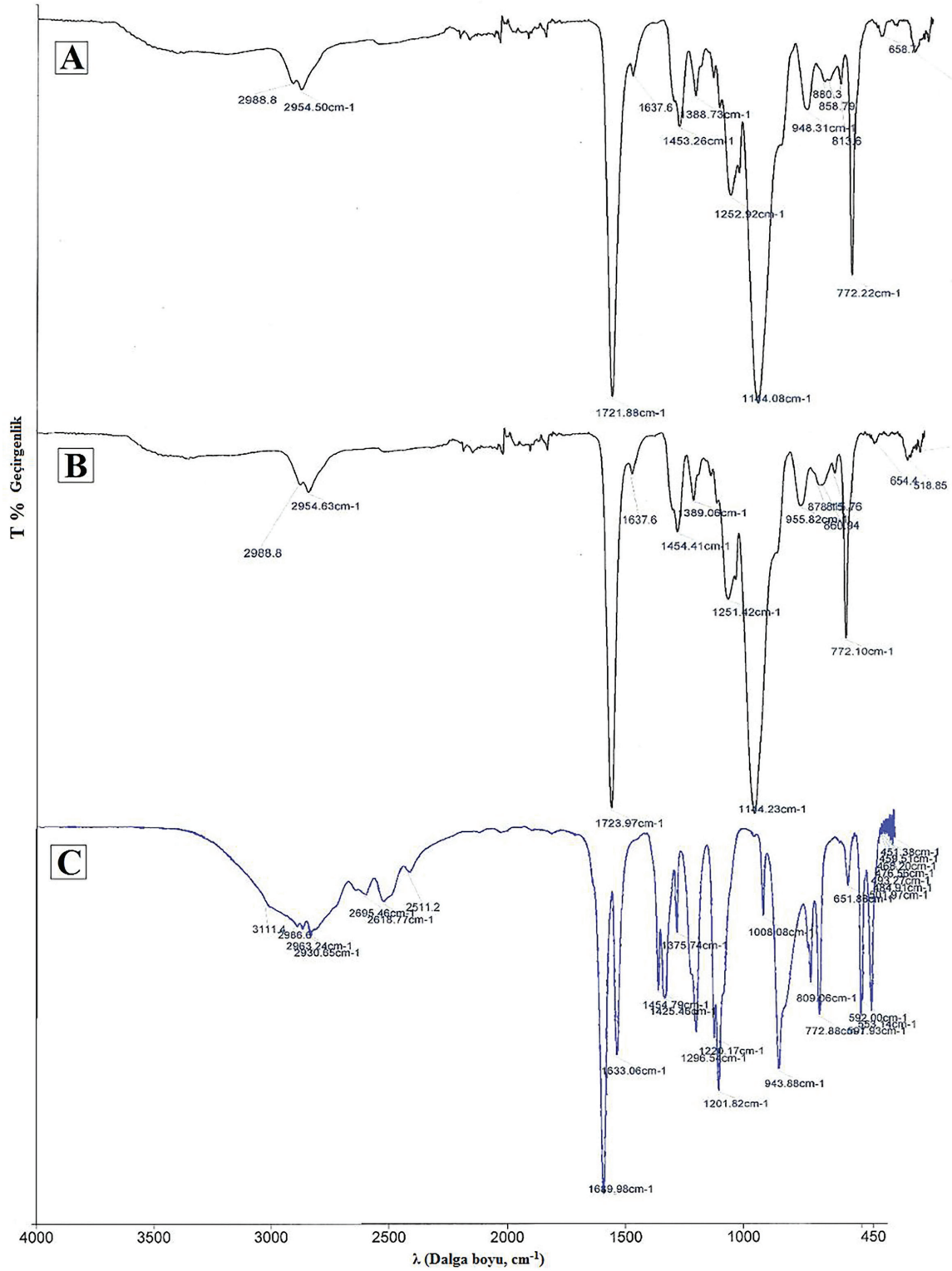
diğer mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisi ile kıyaslandığında, elde edilen polimerlerin tam bir küre olduğu ayrıca boyutlarının da mikrometre çapında olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 3'de 1:4:20 mol oranına göre sentezlenen MIP ve NIP polimerlerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 3. Kalıp molekül, monomer, çapraz bağlayıcı (sırasıyla 1, 4, 20) mol oranında elde edilmiş olan A) MIP ve B) NIP polimerlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4'de görülen FT-IR spektrumuna göre, metakrilik asidin karboksil grubuna kalıp molekülünün bağlanması sonucunda, metakrilik asitteki C=O, C=C ve C-O gerilme piklerinin 1639.98, 1633.06, 1201.82

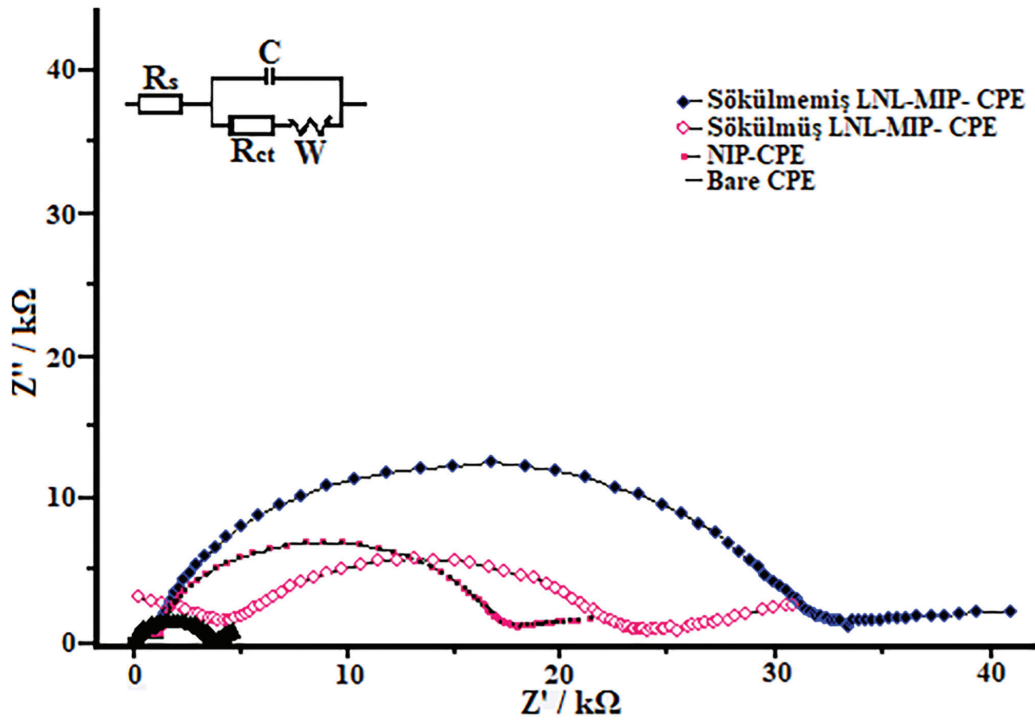
$\text{cm}^{-1}$ 'den 1721.88, 1637.06 ve  $1137 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. MIP ve NIP spektrumlarında  $1137 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen C-O piki çapraz bağlayıcının yapısında bulunduğundan pik şiddeti artmıştır.



Şekil 4. A) MIP, B) NIP ve C) MAA'nın FT-IR spektrumları

Dört farklı bileşimde hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile elde edilen EIS spektrumları şekil 5'de gösterilmektedir. Şekilde gösterilen Nyquist eğrilerinin devre modellesi aynı şekilde verilmiştir. Burada W;

Warburg impedansı, C; sabit faz elemanı, Rs; çözelti direncini ve  $R_{ct}$  ise yük aktarım direncini ifade etmektedir.



Şekil 5. Farklı bileşimde hazırlanan CP elektrotlar elde edilen EIS spektrumlarının karşılaştırılması

Yalın CPE elektrotta  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  redoks probunun yük aktarım hızı oldukça yüksek iken, sökme işlemine maruz bırakılmamış Linalool baskılı polimer ile hazırlanmış CPE elektrotta ise yük aktarımının oldukça güç gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, kontrol polimeri (NIP) ve sökme işlemi yapılan Linalool baskılı polimer ile hazırlanmış CPE elektrotların  $R_{ct}$  değerlerinin yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

## SONUÇ

Linalool baskılı polimer sentezinin istenilen biçimde, mikropartikül boyutunda sentezlenmiştir. Elde edilen polimerin matriksinde polimere herhangi bir zarar vermeden kalıp molekülünün uzaklaştırılmış olduğunu elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak tespit edilmiştir. Linalool molekülü, elektrokimya açısından elektroaktif olmayan bir moleküldür. Bu nedenle, yapıdan sökme işleminin

Elde edilen sonuçlar neticesinde, polimer matriksinde linalool molekülünün varlığı, yük aktarım direnci üzerinde etkisi olduğunu ve molekül baskılı polimerlerden kalıp molekülünün (linalool) sökme işlemi sonucunda yapıdan ayrıldığını ve sökme işlemi sonucu oluşan polimer ile kontrol polimeri arasında yük aktarım direnci bakımından herhangi fark olmadığı sonuçları açığa çıkmaktadır.

gerçekleştiğini ispatlayabilmek için EIS tekniği kullanılmıştır. Elde edilen bu polimer, kromatografik cihazlarda kullanılacak bir dolgu malzemesidir. Polimer, kolona doldurularak bir çok gerçek numunede linalool miktarı kolaylıkla tespit edilebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma kapsamında, yardımlarından ötürü Baha Öndeş'e teşekkür ederim.

## KAYNAKLAR

- Archer E, Castrignano E, Hordern BK, Wolfaardt GM, 2018. Wastewater-based epidemiology and enantiomeric profiling for drugs of abuse in South African wastewaters. *Science of the Total Environment*, 625: 192-800.
- Bayram E, Yılmaz E, Uzun L, Say R, Denizli A, 2017. Multiclonal plastic antibodies for selective aflatoxin extraction from food samples. *Food Chemistry*, 221: 829-837.
- Chellappandian M, Srinivasan PV, Nathan SS, Karthi S, Thanigaivel A, Ponsankar A, Kalaivani K, Hunter WB, 2018. Botanical essential oils and uses as mosquitocides and repellents against dengue. *Environment International*, 113: 214-230.
- Demirkurt M, Olcer YA, Demir MM, Eroğlu AE, 2018. Electrospun polystyrene fibers knitted around imprinted acrylate microspheres as sorbent for paraben derivatives. *Analytica Chimica Acta*, 1014: 1-9.
- Elshafey R, Radi AE, 2018. Electrochemical impedance sensor for herbicide alachlor based on imprinted polymer receptor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 813: 171-177.
- Garcia R, Carreiro EP, Ramalho, JPP, Mirao J, Burke AJ, Gomes da Silva MDR, Freitas AMC, Cabrira MJ, 2018. A magnetic controllable tool for the selective enrichment of dimethoate from olive oil samples: A responsive molecular imprinting-based approach. *Food Chemistry*, 254: 309-316.
- Li Y, Liu J, Zhang Y, Gu M, Wang D, Dang YY, Ye BC, Li Y, 2018. A robust electrochemical sensing platform using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted microsphere and its application on methyl parathion detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 106: 71-77.
- Mitrova K, Svoboda P, Milella L, Ovesna J, 2018. Alliinase and cyteine synthase transcription in developing garlic (*Allium sativum* L.) over time. *Food Chemistry*, 251: 103-109.
- Orozco J, Cortes A, Cheng G, Sattayasamitsathit S, Gao W, Feng X, Shen Y, Wang J, 2013. Molecularly imprinted polymer-based catalytic micromotors for selective protein transport. *Journal of the American Chemistry Society*, 135(14): 5336-5339.
- Ou SH, Pan LS, Jow JJ, Chen HR, Ling TR, 2018. Molecularly imprinted electrochemical sensor, formed on Ag screen-printed electrodes, for the enantioselective recognition of D and L phenylalanine. *Biosensors and Bioelectronics*, 105: 143-150.
- Roulette CJ, Njau EFA, Quinlan MB, Quilan RJ, Call DR, 2018. Medicinal foods and beverages among Maasai agro-pastoralists in northern Tanzania. *Journal of Ethnopharmacology*, 216: 191-202.
- Siciliano I, Ortega SF, Gilardi G, Bosio P, Garibaldi A, Gullino ML, 2018. Molecular phylogeny and characterization of secondary metabolite profile of plant pathogenic *Alternaria* species isolated from basil. *Food Microbiology*, 73: 264-274.
- Soysal M, Muti M, Esen C, Gençdağ K, Aslan A, Erdem A, Karagözler AE, 2013. A novel and selective methylene blue imprinted polymer modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 25(5): 1278-1285.
- Tang ZG, Liu CB, Wang J, Li HM, Ji Y, Wang GH, Lu C, 2016. Preparation and characterization of monodisperse molecularly imprinted polymers for the recognition and enrichment of oleanolic acid. *Journal of Separation Science*, 39: 1592-1602.
- Xu Y, Tang Y, Zhao Y, Gao R, Zhang J, Fu D, Li Z, Li H, Tang X, 2018. Bifunctional monomer magnetic imprinted nanomaterials for selective separation of tetracyclines directly from milk samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 515: 18-26.
- Yang SK, Low LY, Yap PSX, Yusoff K, Mai CW, Lai KS, Lim SHE, 2018. Plant-derived antimicrobials: Insights into mitigation of antimicrobial resistance. *Records of Natural Products*, 12(4): 295-316.
- Zhang X, Yarman A, Erdossy J, Katz S, Zebger I, Jetzschmann KJ, Altıntaş Z, Wollenberger U, Gyurcsanyi RE, Scheller FW, 2018. Electrosynthesized MIPs for transferrin: Plastibodies or nao-filters?. *Biosensors and Bioelectronics*, 105: 29-35.



## Investigation of Antioxidant Properties and Bioactive Composition of *Allium tuncelianum* ((Kollman) Ozhatay, Matthew & Siraneci) and *Allium sativum* L.

Müşerref Hilal ŞEHİTOĞLU<sup>1</sup>, Faika YARALI KARAKAN<sup>2</sup>, Bayram KIZILKAYA<sup>3</sup>, Rahime Özlem ÖZTOPUZ<sup>4</sup>, İlhami GÜLÇİN<sup>5</sup>

**ABSTRACT:** In the present study, the extracts of *Allium tuncelianum* and *Allium sativum* L. were evaluated for antioxidant capacities, fatty acid, amino acid and phenolic compositions. In order to evaluate the antioxidant capacity of the extracts, total antioxidant amount, radical scavenging and chelating activities, reducing power by cupric reducing antioxidant capacity and ferric reduction antioxidant power methods were performed and compared with reference antioxidants. Quantitative amounts of phenolic compounds were determined by the liquid chromatography–mass spectrometry. Gas chromatography–mass spectrometry and high performance liquid chromatography methods were used for the fat / fatty acid and amino acid compositions, respectively. The content of p-Coumaric acid in Tunceli garlic was found higher compared to the cultivated garlic. Total antioxidant capacity IC<sub>50</sub> values were determined in Tunceli garlic as 72.20 µg ml<sup>-1</sup>; in cultivated garlic as 63.80 µg ml<sup>-1</sup>. In terms of fatty acid compositions, Tunceli garlic (ω-3, 3.92%; ω-6, 46.91%; ω-9, 14.16%) was observed having more effective level of essential omega acids compared to the cultivated garlic (ω-3, 3.20%; ω-6, 50.37%; ω-9, 5.18%). According to essential amino acid contents, the Tunceli garlic was found to be richer than cultivated garlic. As a result, due to the high biological activity of Tunceli garlic, it would be more beneficial in diet, in terms of cancer and cardiovascular disease treatment.

**Keywords:** *Allium tuncelianum*, *Allium sativum* L., antioxidant capacity, essential fatty acids, amino acid.

## *Allium tuncelianum* ((Kollman) Özhatay, Matthew & Şiraneci) ve *Allium sativum* L.'nin Antioksidan Özelliklerinin ve Biyoaktif Bileşimlerinin İncelenmesi

**ÖZET:** Bu çalışmada *Allium tuncelianum* ve *Allium sativum* L. ekstraktlarının antioksidan ve antiradikal kapasiteleri, yağ asidi, amino asit ve fenolik kompozisyonları araştırılmıştır. Ekstraktların antioksidan kapasitelerini değerlendirmek için total antioksidan kapasiteleri, radikal giderme ve metal şelatlama aktiviteleri, kuprik ve ferrik iyonlarını indirgeme metotları uygulanmış ve referans antioksidanlarla karşılaştırılmıştır. Fenolik bileşiklerin kantitatif miktarları, sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi ile belirlenmiştir. Yağ/yağ asidi ve amino asit bileşimleri için sırasıyla gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemleri kullanıldı. Tunceli sarımsındaki p-Kumarik asit içeriği kültür sarımsağına oranla daha yüksek bulunmuştur. Toplam antioksidan kapasite IC<sub>50</sub> değerleri Tunceli sarımsağında 72.20 µg.ml<sup>-1</sup> olarak belirlenirken kültür sarımsağı için bu değer 63.80 µg ml<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Yağ asit bileşimleri açısından, Tunceli sarımsağı (ω-3, %3.92; ω-6, %46.91; ω-9, %14.16), kültür sarımsağı ile karşılaştırıldığında, daha etkili bir temel omega asit düzeyine sahip olduğu gözlemlendi (ω-3, %3.20; ω-6, %50.37; ω-9, %5.18). Esansiyel amino asit içeriğine göre, Tunceli sarımsağı, kültür sarımsağından daha zengin bulunmuştur. Sonuç olarak, Tunceli sarımsağının yüksek biyolojik aktivitesi nedeniyle, kanser ve kardiyovasküler hastalıkların tedavisi açısından diyetle daha yararlı olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** *Allium tuncelianum*, *Allium sativum* L., antioksidan kapasite, esansiyel yağ asitleri, amino asit.

<sup>1</sup> Müşerref Hilal ŞEHİTOĞLU (0000-0003-4436-9160), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Çanakkale, Türkiye

<sup>2</sup> Faika YARALI KARAKAN (0000-0002-2176-8663), Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Kilis, Türkiye

<sup>3</sup> Bayram KIZILKAYA (0000-0002-3916-3734), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Deniz Bilimleri Fakültesi, Su Ürünleri Yetiştiriciliği Bölümü, Çanakkale, Türkiye

<sup>4</sup> Rahime Özlem ÖZTOPUZ (0000-0002-1373-6311), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Çanakkale, Türkiye

<sup>5</sup> İlhami GÜLÇİN (0000-0001-5993-1668), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

\* Sorumlu yazar/Corresponding Author: Müşerref Hilal ŞEHİTOĞLU, hill\_al@hotmail.com

## INTRODUCTION

Free radicals have important effects on important compounds such as lipids, proteins, DNA, carbohydrates and enzymes in cells. Superoxide radical ( $O_2^-$ ) and hydroxyl radical ( $OH^\bullet$ ) initiate lipid peroxidation in cytoplasm, mitochondria, nucleus and endoplasmic reticulum membranes. Lipid peroxidation in membranes results in increased membrane permeability. Cell damage is the result of all these effects of free oxygen radicals (Altinisik, 2000; Loeckie, 1999; Dizdaroglu, 1991). There are many defense mechanisms in combination with antioxidant defense systems to prevent the formation of reactive oxygen species (ROS) and their damage. Antioxidant compounds that act as shields in our bodies neutralize free radicals by giving their electrons without converted into free radicals. (Davies, 1995; Prior and Cao, 2000). Antioxidant molecules structures usually carry phenolic function (Kahkonen et al., 1999). Phenolic antioxidants function as free radical scavengers and metal chelators. *Allium sativum* L. (AS) has been used as a herbal medicine for thousands of years as well as for use in world cuisines (Rivlin, 2001). Epidemiological studies in recent years have revealed an inverse relationship between garlic consumption and the incidence of cancer types, including stomach, colon and laryngeal cancers (Buiatti et al., 1991, Mei et al., 1989, Steinmetz et al., 1994, Sumiyoshi and Wargovich, 1990; Zheng et al., 1992). *Allium tuncelianum* (AT) is an endemic plant species that is widespread in the Ovacık and Pülümür districts in only the province of Tunceli and especially in the foothills of Munzur mountains in the World. *Allium Tuncelianum* called as Tunceli garlic, with single-threaded, small tooth-like formations between the crusts above, has a known mild garlic odour and flavor. In animal experiments and clinical trials, it has been shown that garlic and its components have multiple beneficial effects such as an antimicrobial (Ankri and Mirelman, 1999), anti-cancer (Lan and Lu, 2004; Xiao et al., 2006; Seki et al., 2008; Antony and Singh, 2011), heart protection against ischemia/reperfusion (Sener et al., 2007; Mukherjee et al., 2009), reduction of serum cholesterol (Antony and Singh, 2011), inhibition of angiogenesis (Xiao et al. 2006; Ried et al., 2010), including thrombolysis (Rahman, 2001) and at the same time anti-arrhythmic (Martin et al., 1994). Considering that it has antioxidant and antiradical activity due to the polyphenol compounds, essential fatty acids and amino

acid contained in the garlic plant, *Allium tuncelianum* an endemic species, has a stronger antioxidant and antiradical activity than *Allium sativum* L.. It is thought that the results obtained by comparing antioxidant and radical elimination activities between two garlic species within this study will contribute to the design and pharmacological applications of the drugs to be used for the treatment.

## MATERIAL AND METHOD

### Extraction of Garlics

Garlic heads from cultivated garlic, *Allium sativum* L. (AS) and *Allium Tuncelianum* (Kollman) Ozhatay, Matthew & Siraneci (AT) were used in the research. The headings of *Allium Tuncelianum* were obtained from Tunceli province. The air dried and pulverized garlic samples (100 g) were extracted three times with 300 ml of methanol for 24 hours at room temperature. The solvent was removed in vacuo at 30°C in a rotary evaporator until dry methanol extracts (15.6% yield) were obtained.

### Antioxidant Studies

The  $Cu^{2+}$  reduction activities of AT and AS were made with a slight modification of the copper ion reduction method based on absorbance measurement at 450 nm (Apak et al., 2006; Ak and Gülçin, 2008). Ferric reducing antioxidant power (FRAP) method is based upon the reduction of  $Fe^{3+}$ -TPTZ complex under acidic medium and situations. Enhanced absorbance of the blue-colored ferrous form ( $Fe^{2+}$ -TPTZ complex) is determined at 593 nm (Gülçin, 2006).  $Fe^{2+}$  chelating activity of samples were spectrophotometrically determined at 522 nm by using bipyridyl according to Re et al. (1999). Superoxide anion radical scavenging effect of AT and AS was determined by spectrophotometric measurement of nitroblue tetrazolium (NBT) product (Zhishen et al., 1999). After all procedure absorbance values was measured at 560 nm. Determination of *n,n*-dimethyl-p-phenylenediamine dihydrochloride (DMPD) radical scavenging activity of AT and AS were performed as Foglina et al. have done before (1999). Firstly, a colored radical cation ( $DMPD^{+}$ ) was obtained and added to sample tubes of AS, AT and standard antioxidants. After an incubation the absorbance was measured at 505 nm. Total antioxidant activity of AT



and AS was determined by measuring of the absorbance at 500 nm according to the thiocyanate method (Yen and Chen, 1995).

### **Analytical Studies**

#### **LC-MS / MS instrumentation and chromatographic conditions**

Dry filtrates were diluted to 1000 mg / L and pre-filtered with a 0.2 micron microfiber filter for LC-MS/MS analysis. LC-MS / MS analysis of the AS and AT was performed using a Nexera model Shimadzu UHPLC coupled with dual MS instrument. The liquid chromatograph is equipped with LC-30AD dual pump, DGU-20A3R degasser, KTO-10Avp column furnace and SIL-30AC automatic sampler. Chromatographic separation was performed on a C18 reverse-phase Inertsil ODS-4 (150 mm x 4.6 mm, 3  $\mu$ m) analytical column. The column temperature is fixed at 40 °C. The dilution tendency is composed of mobile phase A (water, 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid) and mobile phase B (methanol, 5 mM ammonium formate and 0.1% formic acid). With different ratios of solvent B, the gradient program was t (minute): B%. The solvent flow rate was maintained at 0.5 ml min<sup>-1</sup>, and the injection volume was maintained at 4  $\mu$ L (20, 90), (23,99, 90), (24,40) (Ertas et al., 2015).

#### **MS instrumentation**

MS detection was performed using a triple four-pole mass spectrometer equipped with an ESI source measuring both positive and negative ionisation modes, Shimadzu LCMS 8040 model. LC-MS / MS data were collected and then processed with LabSolutions software (Shimadzu, Kyoto, Japan). The multi-reaction follow-up (MRM) mode was used to measure the analysis, and the analysis of the investigated compounds was performed following two or three passes per compound. The second is for quantitative purposes, the second is for approval, and / or the third is for approval.

#### **Analysis of the fatty acids**

The crude oil analysis was based on the method of IUPAC (1987) and Erickson (1993). Samples were homogenized with methanol/chloroform (1/2). The fatty acids were methylated with BF<sub>3</sub>:MeOH and the resulting esters were analyzed. Fatty acid compositions were determined with Shimadzu Gas Chromatography (GC-2010).

### **Determination of amino acid contents**

For amino acid profiles, the dried samples were hydrolysed at 110°C for 24 hours with 6.0 M hydrochloric acid. The hydrolysates of samples were filtered through a PTFE syringe filter, and then the hydrochloric acid in solutions was evaporated. After evaporation, the hydrolysates samples were dissolved in citrate–sodium citrate buffer (0.1 M, pH 2.2) (Srivastava et al., 2006; Chi et al., 2008). Amino acid contents were performed using HPLC according to Arrieta et al. (2012). The method is based on the measurement of the amino acids derivatized with OPA (orthophthalaldehyde) by fluorescence detector.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

Research in recent years has determined many types of biological activity due to the bioactive components contained in garlic. Especially with the antioxidant activities of phenolic compounds, these natural compounds have been shown to have cancer-protective properties. In the current study, the antioxidant and antiradical activities of the endemic species of AT and for comparison AS were determined using different bioanalytical methods. A variety of studies have revealed that problems occurring in chronic diseases and development are closely associated with the termination of free radical development.

As a result of tissue damage, cells with phagocyte activation or lysis release transition metal ions causing free oxygen species to form. Free oxygen radicals are deactivated by oxidizing thiol groups in amino acids found in enzyme and protein structures. Additionally, polyunsaturated fat acids found in cell membranes may be oxidized causing cell injury (Haugaard, 1968; Pacific et al., 1991). In this study considering the effect mechanisms of antioxidants to prevent injury caused by transition metals, the reducing capacities of two allium species with high antioxidant effect for iron and copper ions were assessed. The reduction capacity of Cu<sup>2+</sup> of AT and AS is increasing in direct proportion to the concentration of solutions. Absorbance values were compared to each other as given in Table 1, after plotting the reduction curves of Cu<sup>2+</sup> and (Fe<sup>3+</sup> ions. The comparison of Cu<sup>2+</sup> reducing power; BHA> BHT> Trolox>  $\alpha$ -Tocopherol> AT> AS. The comparison of Fe<sup>3+</sup> reducing power; BHA> $\alpha$ -Tocopherol> BHT>

Trolox> AS> AT. The reduction potential for  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^+$  was observed to be highest for AT within the garlic samples. The reason for this is thought to be the OH group linked to the aromatic ring in the p-coumaric molecules contained in AT. According to the FRAP

method, the reducing capacity is based on reduction of  $\text{Fe}^{3+}$ . In the present study when the FRAP activities of the garlic samples are investigated, there appeared to be no significant difference between AS and AT.

**Table 1.** Ferric ion ( $\text{Fe}^{3+}$ ) and cupric ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ion reduction capacities of *Allium tuncelianum* and *Allium sativum* L. at a concentration of 20  $\mu\text{g}$ /ml and comparison with BHA, BHT,  $\alpha$ -tocopherol, and trolox, which are the standard antioxidants

Samples	Absorbance (450 nm)	Absorbance (593 nm)
BHA	0,547	2,154
BHT	0,436	1,120
$\alpha$ -Tocopherol	0,369	1,224
Trolox	0,402	0,828
<i>Allium sativum</i> L.	0,075	0,426
<i>Allium tuncelianum</i>	0,084	0,403

In our study the metal chelating activities of extracts were found to be 5.3  $\mu\text{g}$  ml<sup>-1</sup> for AT and 6.57  $\mu\text{g}$  ml<sup>-1</sup> for AS at IC<sub>50</sub> values. The bipyridyl metal ions chelating activities; AT> AS> Trolox> BHT>  $\alpha$ -Tocopherol> BHA. The metal chelating activities of the garlic samples used in the study were 5-7  $\mu\text{g}$  ml<sup>-1</sup> at IC<sub>50</sub> values, while the metal chelating activities of natural antioxidants like  $\alpha$ -hederin, hederasaponin C, hederacolchiside E and hederacolchiside F were found to be 51, 53, 71 and 61  $\mu\text{g}$ /ml at IC<sub>50</sub> values (Gülcin et al., 2004). The metal chelating activity of garlic samples, especially AT, were found to be higher than these materials listed as very effective in the literature. Superoxide anions have the potential for reaction with biological macro molecules and are precursors of active free radicals and thus, cause tissue damage (Halliwell and Gutteridge, 1984). The superoxide anion radical scavenging activities of AT and AS compared to the standard antioxidants, respectively as follows; AT>  $\alpha$ -Tocopherol> BHA> BHT  $\approx$  Trolox> AS.

The radical scavenging method used in experimental studies is DMPD<sup>•+</sup> scavenging activity. DMPD<sup>•+</sup> (N,N-dimethyl-p-phenylene diamine) is another test very similar to ABTS<sup>•+</sup> use (Fogliano et al., 1999). AT, AS and the standard antioxidant molecules used exhibited DMPD<sup>•+</sup> removal activity, respectively, as follows: Trolox> BHA> AT> BHT>  $\alpha$ -Tocopherol>>

AS as seen in Table 2. The AT extract garlic samples used in the study had more effective activity for DMPD<sup>•+</sup> scavenging activity than BHT and especially a-tocopherol compounds used as standards.

When other studies in the literature are examined, both garlic samples were observed to be more effective compared to other materials. The IC<sub>50</sub> value for L-adrenaline was 15.6  $\mu\text{g}$  ml<sup>-1</sup> (Gülcin, 2009) and for curcumin was 34.5  $\mu\text{g}$  ml<sup>-1</sup> (Ak and Gülcin, 2008). The IC<sub>50</sub> value of 14.84  $\mu\text{g}$  ml<sup>-1</sup> found for AT shows it has higher activity than adrenaline.

Total antioxidant capacity is a common parameter used for food and medical bioactive compounds. It describes the property of the compound used with the aim of preventing oxidative destruction like lipid peroxidation (Roginsky and Lissi, 2005). Antioxidant activity was found to be directly proportional to the increasing amount of AT and AS. The absorbance at 500 nm of the standard antioxidants, AT and AS were measured in the same way. The amount of inhibition of peroxidation by linoleic acid emulsion was 63.8% for *Allium sativum* L., 72.2% for *Allium Tuncelianum*, 91.9% for trolox and 83.8% for  $\alpha$ -tocopherol. Accordingly, when the total antioxidant activity capacity of the samples is compared: Trolox> BHT> BHA>  $\alpha$ -Tocopherol> AT> AS

**Table 2.** The IC<sub>50</sub> values of metal chelating and radical scavenging activities of *Allium tuncelianum* and *Allium sativum* L. compared to standard antioxidants, BHA, BHT, α-tocopherol and trolox and percent inhibition of peroxidation of linoleic acid emulsion at 30 µg ml<sup>-1</sup> and 48 hours.

Samples	Bipyridyl metal chelating activity [IC <sub>50</sub> ] (µg ml <sup>-1</sup> )	Superoxide anion radical (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) scavenging activity [IC <sub>50</sub> ] (µg ml <sup>-1</sup> )	DMPD <sup>+</sup> radical scavenging activity [IC <sub>50</sub> ] (µg ml <sup>-1</sup> )	Total antioxidant activity-% Removal (30 µg ml <sup>-1</sup> -48h)
BHA	28.45	19.51	13.93	89.90
BHT	8.03	20.68	14.84	90.00
α-Tocopherol	16.26	17.51	15.17	83.80
Trolox	7.27	20.69	11.77	91.90
<i>Allium Sativum</i> L	6.57	24.39	17.07	63.80
<i>Allium Tuncelianum</i>	5.30	12.88	14.84	72.20

Biosynthesis of phenolic compounds is very complicated. The reaction chain starting with phosphoenolpyruvic acid, progresses from the tyrosine to the formation of the p-Coumaric acid while phenylalanine provides cinnamic acid products. Cinnamic acid transforms sequentially to p-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid and cinnapic acid (Harborne, 1964). When the phenolic and organic acid components of AS and AT were analyzed according to

LC MS / MS method, Malic acid amount of AT, it is seen that the amount of malic acid in AT is more than AS. It is also seen that, the p-coumaric acid amount in AT especially (102.39 µg analyte g extract<sup>-1</sup>) was higher than AS (54.60 µg analyte g extract<sup>-1</sup>) supporting the higher antioxidant capacity. Phenolic and organic compounds not present in the AS and AT contents have not been included in the table 3.

**Table 3.** Amounts of phenolic and organic acid compounds in *Allium tuncelianum* and *Allium sativum* L. (30 µg ml<sup>-1</sup>)

Sample	AT- MeOH	AS -MeOH
Quinic acid	46712.74	70381.84
Malic acid	17804.44	15929.51
tr-Aconitic acid	2179.47	4624.23
Vanillin	44.53	172.80
p-Coumaric acid	102.39	54.60
Rhamnetin	N.D	49.24

ND: Not Detected

When fat analysis is investigated, the amount of unsaturated fat acids in AT was 66.4% while in AS it was 59.64%. Similarly, when the saturated fat acid amounts are investigated, AT had slightly lower rates

of saturated fat acid at 33.39% while AS had 40.36%. Results of crude oil analysis of AT and AS were found as 3.07±0.12 and 2.02±0.09, respectively. The fatty acid contents results of AT and AS were as given in Table 4.

**Table 4.** Fatty acid contents of *Allium tuncelianum* and *Allium sativum* L. extracts

<b>Fatty Acid</b>	<b>AT (%)</b>	<b>AS (%)</b>
C6:0	0.76	0.98
C8:0	ND	ND
C10:0	ND	0.30
C11:0	0.32	0.22
C12:0	0.65	0.37
C13:0	0.29	0.37
C14:0	0.50	0.60
C14:1	ND	ND
C15:0	0.23	0.33
C15:1	ND	ND
C16:0	20.97	24.58
C16:1	1.25	ND
C17:0	0.30	0.30
C17:1	ND	ND
C18:0	6.92	11.29
C18:1n9c+t (n-9)	8.30	3.67
C18:2n6c (n-6)	38.64	43.42
C18:2n6t (n-6)	ND	ND
C18:3n6 (n-6)	8.27	6.96
C18:3n3 (n-3)	0.57	0.58
C20:0	2.44	1.01
C20:1n9	ND	0.23
C20:2	ND	ND
C20:3n6 (n-6)	ND	ND
C20:3n3 (n-3)	ND	ND
C20:4n6 (n-6)	0.36	ND
C20:5n3 (n-3)	3.35	2.62
C22:0	ND	ND
C22:1n9	5.86	1.28
C22:2	ND	0.88
C23:0	ND	ND
C22:6n3 (n-3)	ND	ND
C24	ND	ND
C24:1n9	ND	ND
<b>Unstured (UNSAT)</b>	<b>66.61</b>	<b>59.64</b>
<b>Saturated (SAT)</b>	<b>33.39</b>	<b>40.36</b>
<b>UNSAT/SAT</b>	<b>1.99</b>	<b>1.48</b>
<b>Σ Sat</b>	<b>33.39</b>	<b>40.36</b>
<b>Σ MUFA</b>	<b>15.41</b>	<b>5.18</b>
<b>Σ PUFA</b>	<b>51.20</b>	<b>54.46</b>

ND: Not Detected, MUFA: Mono unsaturated fatty acid, PUFA: Poli unsaturated fatty acid

When the amount of unsaturated fatty acid was found to be higher in AT compared to AS, saturated fatty acid content was very low at AT compared to AS. At

the same time omega fatty acid contents of the extracts were also determined and were given in Table 5.

**Table 5.** The  $\omega$ -3,  $\omega$ -6 and  $\omega$ -9 fatty acid contents of *Allium tuncelianum* and *Allium sativum* L. and the comparison of total omega fatty acids

$\omega$ -3 Fatty acid	C18:3n3 (n-3)	C20:3n3 (n-3)	C20:5n3 (n-3)	C22:6n3 (n-3)
<i>Allium tuncelianum</i>	0.57	ND	3.35	ND
<i>Allium sativum</i> L.	0.58	ND	2.62	ND
$\omega$ -6 Fatty acid	C18:2n6c(n-6)	C18:3n6 (n-6)	C20:3n6 (n-6)	C20:4n6 (n-6)
<i>Allium tuncelianum</i>	38.64	8.27	ND	0.36
<i>Allium sativum</i> L.	43.42	6.96	ND	ND
$\omega$ -9 Fatty acid	C18:1n9c+t (n-9)	C20:1n9	C22:1n9	C24:1n9
<i>Allium tuncelianum</i>	8.30	ND	5.86	ND
<i>Allium sativum</i> L.	3.67	0.23	1.28	ND
Fatty acids	Total $\omega$ -3	Total $\omega$ -6	Total $\omega$ -9	
<i>Allium tuncelianum</i>	3.92	46.91	14.16	
<i>Allium sativum</i> L.	3.20	50.37	5.18	

ND: Not detected

The essential fat acids are used in the formation of hormone-like compounds called prostaglandins. Prostaglandins regulate inflammation reactions linked to blood pressure, blood coagulation, blood lipid levels, immunity and infections. The role of saturated fats and fat acids in cardiovascular diseases is great. When unsaturated fat acids are added to the diet, this risk reduces. When the rates contained in AT are investigated, the saturated fat acid percentage is much lower than AS, so adding AT to the diet may lead to very positive results in terms of treatment. Some fat acids required by the body but only obtained externally, especially omega fat acid groups, are very important in terms of cardiovascular health. Omega 3 fatty acid has vital functions like aiding in protecting heart health in those with risk of cardiovascular disease or with the disease, slowing the formation of vein hardness, lowering triglyceride levels in blood, lowering the bad cholesterol (LDL) in heart disease, increasing the good cholesterol (HDL), and reducing the risk of stroke, second heart attack or death due to heart attack after a heart attack (Valentine and Valentine, 2004). Another

essential fat acid with importance for brain activity is omega 6. This fatty acid, considered to be effective in depression, is very important as absence in the brain is thought to cause different diseases. When the amounts of total omega 3 and total omega 9 are examined, it is seen that AT is richer in omega fatty acids than AS, while omega 6 fatty acids show no significant difference.

Amino acids are the basic building blocks of proteins. Essential amino acids are not synthesized at levels to meet needs in the human body, they must be obtained through nutritional intake. Cysteine, tyrosine, histidine and arginine are accepted as semi-essential amino acids in children because the metabolic reactions leading to their synthesis are not fully developed in children (Imura and Okada, 1998). When amino acid contents are assessed, the essential or non-essential amino acid amounts in AT are higher compared to AS, which is one of the largest indicators that both in terms of antioxidant characteristics and other biological activities AT is more beneficial compared to AS. At the same time the amino acid contents of AS and AT were as given in Table 6.

**Table 6.** The amino acid contents of *Allium tuncelianum* and *Allium sativum* L. extracts

Essential Amino acids (EAA)	<i>Allium tuncelianum</i> (gr/Kg)	<i>Allium sativum</i> L. (gr/Kg)
Histidine (HIS)	2.18	1.36
Isoleucine (ILE)	1.84	1.32
Leucine (LEU)	2.48	1.79
Lysine (LYS)	3.95	2.82
Methionine (MET)	0.34	0.25
Phenylalanine (PHE)	2.13	1.43
Threonine (THR)	2.93	2.25
Valine (VAL)	2.77	1.86
<b>Non-essential Amino acids (NEAA)</b>		
Alanine (ALA)	94.31	111.27
Aspartic Acid (ASP)	512.98	336.47
Glutamic Acid (GLU)	382.74	210.33
Glycine (GLY)	876.32	491.28
Serine (SER)	6.70	4.19
Tyrosine (TYR)	10.96	7.89
Cystine (C-C)	0.00	0.00
Hydroxylysine (HLY)	0.00	0.00

In conclusion, when the antioxidant and antiradical activities and fat acid and amino acid contents of AT are assessed together, it appears it has stronger biological activity compared to AS. Selecting AT in diet will be very beneficial in terms of brain function, cancer-protective properties and as a precaution against cardiovascular diseases, especially.

## TEŞEKKÜR

This study was supported by Çanakkale Onsekiz Mart University Scientific Research Projects with project number FBA-2014-190.

## REFERENCES

- Ak T, Gülçin İ, 2008. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. *Chemico-Biological Interaction*, 174: 27-37.
- Altınışık M, 2000. Serbest oksijen radikalleri ve antioksidanlar. Adnan Menderes Üniversitesi, Tıp Fakültesi Biyokimya A.B.D. Aydın.
- Ankri S, Mirelman D, 1999. Antimicrobial properties of allicin from garlic. *Microbes and Infection*, 1: 125-129.
- Antony ML, Singh SV, 2011. Molecular mechanisms and targets of cancer chemoprevention by garlic-derived bioactive compound diallyl trisulfide. *Indian Journal of Experimental Biology*, 49: 805-816.
- Apak R, Güçlü K, Özyürek M, Karademir SE, Erça E, 2006. The Cupric ion reducing antioxidant capacity and polyphenolic content of some herbal teas. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 57: 292-304.
- Arrieta MP, Prats-Moya MS, 2012. Free amino acids and biogenic amines in Alicante Monastrell wines, *Food Chemistry*, 135: 1511-1519.
- Buiatti E, Palli D, Bianchi S, Decarli A, Amadori D, Avellini C, Cipriani F, Cocco P, Giacosa A, Lorenzini L, Marubini E, Puntoni R, Saragoni A, Fraumeni J, Blot W, 1991. A case-control study of gastric cancer and diet in Italy. III, Risk patterns by histologic type. *International Journal of Cancer*, 48: 369-374.
- Chi Z, Yan K, Gao L, Li J, Wang X, Wang, L, 2008. Diversity of marine yeasts with high protein content and evaluation of their nutritive compositions. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 88: 1347-1352.
- Davies KJA, 2000. Oxidative stress, antioxidant defenses, and damage removal, repair, and replacement systems. *International Union of Biochemistry and Molecular Biology Life*, 50: 279-289.



- Dizdaroğlu M, 1991. Chemical determination of free radical-induced damage to DNA. *Free Radical Biology and Medicine*, 10: 225-242.
- Erickson MC, 1993. Lipid extraction from channel catfish muscle: comparison of solvent system. *Journal of Food Science*, 58: 84-89.
- Ertaş A, Boga M, Yilmaz MA, Yeşil Y, Tel G, Temel H, Hasimi N, Gazioglu I, Ozturk M, Ugurlu P, 2015. A detailed study on the chemical and biological profile Thymus nummularius (Anzer tea): Rosmarinic acid. *Industrial Corps and Products*, 67: 336-345.
- Fogliano V, Verde V, Randazzo G, Ritieni A, 1999. Method for measuring antioxidant activity and its application to monitoring the antioxidant capacity of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 1035-1040.
- Gülçin İ, 2009. Antioxidant activity of L-Adrenaline: An activity-structure insight. *Chemico-Biological Interaction*, 179: 71-80.
- Gülçin İ, 2006. Antioxidant and antiradical activities of L-Carnitine. *Life Sciences*, 78: 803-811.
- Gülçin İ, Mshvildadze V, Gepdiremen A, Elias R, 2004. Antioxidant activity of saponins isolated from ivy:  $\alpha$ -Hederin, hederasaponin-C, hederacolchiside-E and hederacolchiside F. *Planta Medica*, 70: 561-563.
- Halliwell B, Gutteridge JMC, 1984. Oxygen toxicology, oxygen radicals, transition metals and disease. *Biochemical Journal*, 219: 1-4.
- Harborne JB, 1964. *Biochemistry of phenolic compounds*, Academic Press, 618, New York.
- Haugaard N, 1968. Cellular mechanism of oxygen toxicity. *Physiology Review*, 48: 311-373.
- Imura K, Okada A, 1998. Amino acid metabolism in pediatric patients. *Nutrition*, 14: 143-148.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1987. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7th revised and enlarged ed., edited by C. Paquot and A. Hautfenne, Blackwell Scientific, London.
- Kähkönen MP, Hopia AI, Vuorela HJ, Rauha JP, Pihlaja K, Kujala TS, Heinonen M, 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 3954-3962.
- Lan H, Lu YY, 2004. Allitridi induces apoptosis by affecting Bcl-2 expression and caspase-3 activity in human gastric cancer cells. *Acta Pharmacologica Sinica*, 25: 219-225.
- Loeckie L, De Zwart, John H, 1999. Biomarkers of free radical damage applications in experimental animals and in human. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 202-226.
- Martin N, Bardisa L, Pantoja C, Vargas M, Quezada P, 1994. Antiarrhythmic profile of a garlic dialysate assayed in dogs and isolated atrial preparations. *Journal of Ethnopharmacology*, 43: 1-8.
- Mei X, Lin X, Liu J, Lin X, Song P, Hu J, Liang X, 1989. The blocking of garlic on the formation of N-nitrosoproline in humans. *Acta Nutrimenta Sinica*, 11: 141-145.
- Mukherjee S, Lekli I, Goswami S, Das DK, 2009. Freshly crushed garlic is a superior cardioprotective agent than processed garlic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 7137-7144.
- Pacific RE, Davis KJA, 1991. Protein, lipid and DNA repair system in oxydative stress: the free radical theory of aging revisited. *Gerontology*, 37: 166-180.
- Prior RL, Cao G, 2000. In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods. *Free Radical Biology and Medicine*, 27: 1173-1181.
- Rahman K, 2001. Historical perspective on garlic and cardiovascular disease. *The Journal of Nutrition*, 131: 977-979.
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C, 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 1231-1237.
- Ried K, Frank OR, Stocks NP, 2010. Aged garlic extract lowers blood pressure in patients with treated but uncontrolled hypertension: a randomised controlled trial. *Maturitas*, 67: 144-150.
- Rivlin R, 2001. Historical perspective on the use of garlic. *Journal of Nutrition*, 131: 951-954.
- Roginsky V, Lissi EA, 2005. Review of methods to determine chainbreaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry*, 92: 235-254.
- Seki T, Hosono T, Hosono-Fukao T, Inada K, Tanaka R, 2008. Anticancer effects of diallyl trisulfide derived from garlic. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 1: 249-252.
- Sener G, Sakarcan A, Yegen BC, 2007. Role of garlic in the prevention of ischemia-reperfusion injury. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51: 1345-1352.
- Srivastava A, Hamre K, Stoss J, Chakrabarti R, Tonheim SK, 2006. Protein content and amino acid composition of the live feed rotifer (*Brachionus plicatilis*): With emphasis on the water soluble fraction. *Aquaculture*, 254: 534-543.
- Steinmetz KA, Kushi LH, Bostick RM, Folsom AR, Potter ID, 1994. Vegetables, fruit and colon cancer in the Iowa Women's Health Study. *American Journal of Epidemiology*, 39: 1-15.
- Sumiyoshi H, Wargovich M, 1990. Chemoprevention of 1,2-dimethylhydrazine-induced colon cancer in mice by naturally occurring organosulfur compounds. *Cancer Research*, 50: 5084-5087.
- Valentine RC, Valentine DL, 2004. Omega-3 fatty acids in cellular membranes: a unified concept. *Progress in Lipid Research*, 43: 383-402.
- Xiao D, Li M, Herman-Antosiewicz A, Antosiewicz J, Xiao H, 2006. Diallyl trisulfide inhibits angiogenic features of human umbilical vein endothelial cells by causing Akt inactivation and down-regulation of VEGF and VEGF-R2. *Nutrition and Cancer*, 55: 94-107.
- Yen GC, Chen HY, 1995. Antioxidant Activity of Various Tea Extracts in Relation to Their Antimutagenicity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 27-32.
- Zheng W, Blot WJ, Shu XO, Gao YT, Ji BT, Ziegler RG, Fraumeni FJr, 1992. Diet and other risk factors for laryngeal cancer in Shanghai, China. *American Journal of Epidemiology*, 13: 178-191.
- Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W, 1999. The determination of flavonoid contents on mulberry and their scavenging effects on superoxide radical. *Food Chemistry*, 64: 555-559.



## Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisinin Prostat Kanseri Teşhisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Mevlüt ALBAYRAK<sup>1</sup>

**ÖZET:** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) yöntemi, organik ve bazı durumlarda inorganik materyalleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, dalga boyuna karşı numune tarafından absorblanan kızılötesi radyasyonu ölçmeye yarar. Kızılötesi absorpsiyon bantları ise molekülün bileşenleri ve yapıları hakkında bilgi verir. Prostat kanseri, erkeklerde spermi besleyen ve taşıyan seminal sıvıyı üreten, ceviz şekilli küçük bir bez olan prostatta meydana gelen bir kanserdir. Prostat kanseri, erkeklerde en sık görülen kanser tiplerinden biridir. Erken teşhis edilen prostat kanseri, prostat bezi ile sınırlı olduğu zaman tedavi şansı daha başarılı olur. Prostat kanseri tümörlerini sağlıklı hücrelerden ayırmak ve karakterize etmek için kemometrik yöntem destekli, iyi bir doğruluk ve hassasiyete sahip basit, ucuz ve hızlı yeni bir alternatif FT-IR yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için, histopatolojik ölçümlerle belirlenen hem kanser hem de sağlıklı hücreleri içeren parafin bloklardan 20 mikron kalınlığında kesildi, lam üzerine yerleştirildi ve deparafinize edildi. Hem sağlıklı (n = 10) hem de kanserli dokular (n = 10) 50-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu arasındaki kızılötesi ışığa maruz bırakıldı. 20 örneğe 50-4000 cm<sup>-1</sup> arasındaki kızılötesi ışığa karşı davranışlarını saptamak için temel bileşenler analizi (Principle Component Analysis, PCA) ileri bir formu olan ortogonal kısmi en küçük kareler analiz (Ortogonal Partial Least Square, O-PLS) algoritması uygulandı. Elde edilen spektrumlar MATLAB software PLS Toolbox paket programında değerlendirildi. Kanserli ve sağlıklı hücreleri ayırmak için O-PLS analizi yapıldı. Önerilen yöntemin hassaslığı ve özgüllüğü, Ortogonal Sinyal Düzeltme (Orthogonal Signal Correction, OSC) ön işlem yöntemi yardımıyla çok yüksek olduğu görüldü. Sonuç olarak, parafin bloklardan prostat kanseri teşhisi için alternatif bir FT-IR yöntemi geliştirildi ve başarıyla uygulandı.

**Anahtar Kelimeler:** FT-IR Spektroskopisi, kalitatif analiz, prostat kanseri, kanser teşhisi.

## Investigation of the Usability of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Diagnosis of Prostate Cancer

**ABSTRACT:** Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR) is an analytical technique used to identify in organic and some cases inorganic materials. This technique measures the absorption of infrared radiation by the sample material versus wavelength. The infrared absorption bands identify molecular components and structures. Prostate cancer is cancer that occurs in the prostate a small walnut shaped gland in men that produces the seminal fluid that nourishes and transports sperm. Prostate cancer is one of the most common types of cancer in men. Prostate cancer that is detected early when it's still confined to the prostate gland has a better chance of successful treatment. It is aimed to develop a new alternative chemometrics assisted method to separate and characterize prostate cancer tumors from healthy cells by simple, cheap and rapid FT-IR method with good accuracy and sensitivity. In order to perform such a study paraffin embedded blocks including both cancer and healthy cells which are labelled by the histopathologic measurements were cut to 20 microns thick were located on a microscope slide and deparaffinized. Both healthy (n=10) and cancerous tissues (n=10) were exposed to infrared light between wavenumber of 50-4000 cm<sup>-1</sup>. Orthogonal partial least square analysis (O-PLS) algorithm which is an advanced form of Principle Component Analysis (PCA) was applied to 20 samples to detect their behaviour against infrared light in between 50-4000 cm<sup>-1</sup>. Obtained spectrums were evaluated on MATLAB software PLS Toolbox package program. O-PLS analysis were carried out in order to separate cancer and healthy tissues. Sensitivity and specificity of the proposed method is so high with the aid of Orthogonal Signal Correction (OSC) preprocessing method. As a result, an alternative FT-IR method for the diagnosis of prostate cancer from paraffin blocks has been developed and successfully applied.

**Keywords:** FT-IR Spectroscopy, qualitative analysis, prostate cancer, cancer diagnosis.

<sup>1</sup> Mevlüt ALBAYRAK (0000-0001-8673-6577), Atatürk Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mevlüt ALBAYRAK, m\_albayrak25@hotmail.com

\* Bu çalışma 9-12 Mayıs 2018 tarihinde Antalya da düzenlenen "3rd International Conference on Advances in Natural & Applied Science" (ICANAS 2018) kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Prostat kanseri, erkeklerde spermi besleyen ve taşıyan seminal sıvıyı üreten, ceviz şekilli küçük bir bez olan prostatta meydana gelen bir kanserdir (Anonim., 2018). Prostat kanseri, erkeklerde en sık görülen kanser tiplerinden biridir. Erken teşhis edilen prostat kanseri, prostat bezi ile sınırlı olduğu zaman tedavi şansı daha başarılı olur (Partin ve ark., 1997; Taylor ve ark., 2010; Anonim., 2018). Prostat kanseri belirtileri ileri prostat kanseri durumları harici zordur. Prostat kanseri belirtileri daha çok ileri prostat kanseri durumlarında daha sık görülür. Prostat kanseri teşhisinde ilk olarak plazmadaki prostat spesifik antijen (PSA) seviyesine bakılır. Diğer bir yöntem dijital rektal muayene (DRE) dir (Catalona ve ark., 1994; Pinthus ve ark., 2007; Anonim., 2018). Doktor tarafından prostat kanser şüphesi konulduğunda etkili yöntem prostattan biyopsi örneğinin alınmasıdır (Catalona ve ark., 1997; Pinthus ve ark., 2007; Anonim., 2018). Alınan biyopsi örneği patoloji laboratuvarlarında günler süren bir histopatolojik işlemlerden geçerek patolog tarafından patolojik tanı konulur. Bu çalışmada histopatolojik işlemlerin çok uzun zaman almasından dolayı hem histopatolojik işlemleri doğrulayıcı hemde prostat teşhisinde alternatif bir yöntem olarak Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, FT-IR) yönteminin kemometri destekli olarak kullanılabilirliği araştırıldı. FT-IR spektroskopi yönteminde doku boyaması gibi herhangi bir ön işleme gerek duyulmaması (Petibois ve Deleris, 2006) analiz çok kısa, ucuz ve basit olması FT-IR yönteminin kullanılabilirliğini artıran üstün özelliklerinden bir kaçıdır. FT-IR yöntemi, organik ve bazı durumlarda inorganik materyalleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, dalga boyuna karşı numune tarafından absorblanan kızılötesi radyasyonu ölçmeye yarar. Kızılötesi absorpsiyon bantları ise molekülün bileşenleri ve yapıları hakkında bilgi verir. Günümüzde kanser teşhisinde FT-IR spektroskopisinin uygulanabilirliği hiçbir zararlı kimyasal madde kullanılmadığı için çevreye dost bir alet olarak adlandırılıp kullanımı yaygın hale gelmiştir (Ly ve ark., 2008; Mackanos ve Contag, 2010; Khanmohammadi ve Garmarudi, 2011). FT-IR spektroskopisi üçüncü nesil bir kızılötesi spektroskopisidir. Kızılötesi (infrared) spektroskopisine titreşim spektroskopisinde denilir. Bunun nedeni kızılötesi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanmasıdır. Farklı örnekler, farklı moleküler bağlar veya moleküler bağların farklı konfigürasyonlarını içerdiğinden FT-IR spektroskopisi numune içindeki moleküller hakkında kimyasal bilgi elde

etmemizi sağlar (Baker ve ark., 2008). Fourier dönüşüm adı matematiksel bir işlemde gelir ve asıl spektrumdaki ham veriyi dönüştürmede gereklidir (Mantsch ve Chapman, 1996; Anonim., 2015). Kemometrik yöntemler, materyal sistemler hakkında gerekli bilgileri elde etmede matematiksel ve istatistiksel yöntemleri kullanan bir disiplin olarak tanımlanır (Otto, 2016). Literatür araştırmasında prostat kanserinin teşhisinde kemometri eşliğinde FT-IR yönteminin kullanıldığı (Siqueira ve ark., 2017; Talari ve ark., 2017; Siqueira, 2017; Paraskevaidi ve ark., 2018) çalışmalara ulaşılmıştır. Bu çalışmada parafine gömülü kanserli ve normal prostat dokularının teşhisinde herhangi bir histolojik boyama kullanmadan kemometri eşliğinde hızlı ve basit bir alternatif yöntem olarak FT-IR spektroskopisinin geliştirilmesi ve uygulanabilirliği araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmamızda histopatolojik değerlendirilmeleri tamamlanarak raporlanmış 10 kanserli ve 10 normal olmak üzere toplam 20 adet parafine gömülü prostat dokuları Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Patoloji Anabilim Dalından sağlandı. Çalışmamız Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi klinik araştırmalar etik kurulu tarafından 08.12.2016 tarih ve B.30.2.ATA.0.01.00/146 sayılı etik kurul onayı alınarak gerçekleştirildi. Elde edilen parafin bloklar 20 mikron kalınlığında Leica RM2255 mikrotom ile kesilerek pozitif yüklü lamlara alındı. 15 dakika 60 derecedeki etüv de bekletildikten sonra ksilol ile deparafinizasyon yapıldı. % 70, % 80 ve % 95 lik alkolden geçirildi.

Bütün lamlar distile su ile yıkanarak havada kurutuldu ve aynı gün Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (DAYTAM) bulunan VERTEX 70v FT-IR (Bruker Optics Ltd., Coventry, UK) spektrometri cihazı kullanılarak FT-IR analizleri gerçekleştirildi. Pozitif yüklü lam üzerine alınmış 20 mikron kalınlığındaki toplam 20 örnek FT-IR spektroskopi cihazı ile 1 dakika gibi çok kısa sürede spektrumları alındı. Spektrumları alınan tüm örnekler daha sonra kemometrik olarak değerlendirilerek tümörlü ve tümörsüz prostat dokuları birbirinden ayrıldı. Normal de histopatolojik olarak bir prostat dokusunun değerlendirilerek kanser ya da sağlıklı olup olmadığı teşhisini koymak en iyi şartlarda yaklaşık 3 gün sürmektedir. Bu süre vakanın kompleksliği ve iş yoğunluğu gibi olumsuz etkiler göz önünde bulundurulduğunda 20 güne kadar çıkmaktadır (Anonim, 2018). FT-IR spektroskopisi yönteminde ise alınan spektrumların birbiriyle karşılaştırılması suretiyle



dokunun tümörlümü yoksa tümörsüz mü olduğu çok kısa sürede analiz edilmiştir. Bir spektrumun bant bölgeleri spektrumu anlamak için çok önemlidir. Farklı frekanslar her bir moleküler titreşiminin farklı tiplerini göstermede farklı piklerle ilişkilidir. FT-IR analizleri 50-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında gerçekleştirildi. Fakat bir spektrumun kimyasal olarak en çok teşhis edilebilen bölgesi parmak izi de denilen 900  $\text{cm}^{-1}$  ile 1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındaki bölge olduğundan ve prostat dokularının spektrum data değerlendirilmesi analiz süresini kısaltmak ve kısa sürede spektrumu değerlendirebilmek için Movasachi ve ark., 2008; Dorling KM, 2012; Siqueira LFS ve ark., 2017 çalışmalarındaki gibi 900-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındaki parmak izi bölgesinde yapıldı. Tarama ve çözünürlük değerleri sırasıyla 64 ve 4 olarak ayarlandı. 1866 farklı dalga sayısı tarandı ve 20 farklı doku örneği için analiz edildi. Bütün sonuçlar MATLAB R2015a ve PLS toolbox (Eigenvector Research Inc) tarafından kemometrik olarak değerlendirildi.

Genel olarak PLS algoritması aşağıdaki formülle açıklandı:

$$X = TPT + E = \sum t_f p_{if} + E$$

$$Y = UQT + F = \sum u_f q_{if} + F$$

P ve Q, yükleme matrisleri iken, T ve U skor matrisleridir. Artık matrisler ise sırasıyla E ve F olarak açıklanmıştır. Elde edilen veriler Ortogonal Sinyal Düzeltme (OSC) yaklaşımı ile ön-ışlemden geçirildi. OSC yaklaşımı genel olarak önemli verileri saklayıp istenmeyen interferasyonları ortadan kaldırmaya yarar. Genel olarak OSC modelinin formülü aşağıdaki gibi ifade edilir.

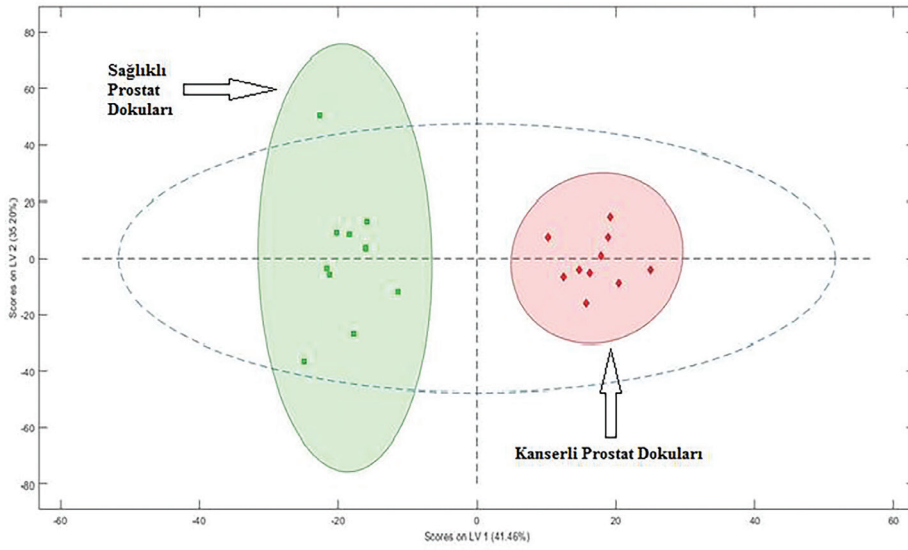
$$X = t_{osc} p_{osc} + X_1$$

Bu formülde, Tek OSC bileşenleri  $t_{osc}$  ve  $p_{osc}$  olarak açıklanmıştır.  $X_1$ , filtre edilen OSC matristir. Bu matematiksel fonksiyon ile ham FT-IR spektrum verileri filtrelenmiş ve daha yüksek hassasiyetli ve özgüllüğü ile kümelendirilmiştir. FT-IR analizleri her bir numune için 1 dakika gibi çok kısa sürede ve herhangi bir kimyasal madde kullanılmadan çevreye dost bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

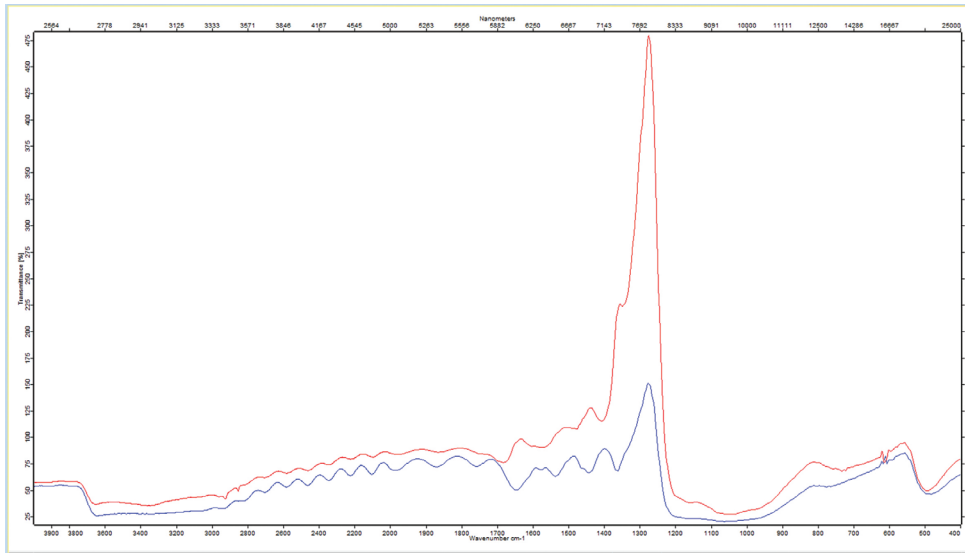
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen verilerin OSC yaklaşımı ile ön-ışlemden geçirildikten sonra yöntemin hassasiyetinin ve

özgüllüğünün çok yüksek olduğu gözlemlendi. Yöntemin korelasyon katsayısının ( $R^2$ ) 0.9869, hata değerinin (RMSEC) 0.102464, hatanın varyansının (RMSECV) ise 87.4941 olduğu görüldü. Ön-ışlem sonrası kanserli ve sağlıklı prostat dokuları arasındaki farklılıkları gözlemlenmek ve ayırmak için ortogonal kısmi en küçük kareler (Orthogonal - Partial Least Squares, O-PLS) algoritması kullanıldı. Bu yaklaşım, sınıf farklılıklarından çıkarılan verileri yorumlayarak oluşturulan genel bir sınıflandırma algoritmasıdır (Worley ve Powers, 2013). Şekil 1. Modeli açıklamak için ortalama sınıflandırma hatasının düşük olduğu 3 gizli değer (Latent Variables, LVs) seçildi. Şekil 1' de LVs 2 nin bir fonksiyonu olarak LVs 1 dağılım grafiği verilmiştir. Şekil 1. e göre sonuçların çok doğru olduğu görülmektedir. Hiçbir sapma olmadan çok doğru ve kesin bir sonuçla kanserli prostat dokularının sağlıklı prostat dokularından ayrıldığı çok açık bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlarla yöntemin doğruluk ve kesinliğinin oldukça yüksek olduğunu ve analiz esnasında herhangi bir interferasyonun olmadığını gözlemlendi. Kanserli ve normal prostat dokularından elde edilen spektrum ise Şekil 2. de verilmiştir. Elde edilen spektrumlardan bir kaç farklılığın olduğu gözlemlendi. Bu spektrumların değerlendirilmesinde en göze çarpan fark 1240  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında nükleik asitlerdeki fosfodiester gruplarının (Andrus ve Strickland, 1998) farklılığından kaynaklanan bandlardan oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu bandlar kanserli prostat dokularında normal prostat dokularına nazaran oldukça düşük görülmektedir. İkinci olarak göze çarpan farklılık 1659  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki amit I bandında (C-O gerilme (76%), C-N gerilme (14%), CCN deformasyonu (10%)) görülmekte ve muhtemelen proteinlerin farklı sekonder yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Dorling KM, 2012). Kanserli ve sağlıklı prostat dokuları arasındaki bir diğer spektrum farklılığı ise Baker M ve arkadaşlarının da (2008) çalışmalarında belirttiği ve yine spektrumlarda da görüldüğü gibi 1510-1580  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki Amit II bandında (NH bükülme (43%), C-N gerilme (29%), CO bükülme (15%), C-C gerilme (9%), N-C gerilme (8%)) farklılık gösterdiği ve 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki Amit III bandında (NH bükülme (55%), C-C gerilme (19%), C-N gerilme (15%), CO bükülme (11%),  $\text{PO}_2$  bükülme, RNA ve DNA dan kaynaklanan) farklılık gösterdiği görülmektedir. FT-IR spektroskopisinde sağlıklı ve patolojik dokular arasındaki spektral ayırım veya değerlendirme genellikle amit absorpsiyon oranları üzerinden yapılmaktadır (Petibois C ve Deleris G; 2006). Elde edilen verilerin literatüre uyumlu çıkması yöntemin güvenilirliğini ve ölçümler sırasında herhangi bir interferasyonun olmadığını da ortaya koymuştur.



Şekil 1. Kanserli ve sağlıklı prostat dokularının LVs 2' nin bir fonksiyonu olarak LVs 1' deki dağılımı



Şekil 2. Kanserli (mavi) ve sağlıklı (kırmızı) prostat dokularından elde edilen spektrum

## SONUÇ

FT-IR spektroskopisi yöntemi günümüzde çevreye dost yeşil analitik kimya aleti olarak tanımlanır ve kanser teşhisi araştırmalarında yaygın olarak kullanılır (Khanmohammadi ve Garmarudi, 2011). Çevreye dost bir cihaz olması; analiz esnasında herhangi bir kimyasal maddenin kullanılmamasından ileri gelir. Yöntemin, invaziv olmaması, numuneye tahribat yapmaması, hızlı ve basit oluşu gibi diğer avantajları da vardır. Histopatolojik işlemler kanser teşhisinde referans yöntem olarak kabul edilir. Fakat bu işlemler dokuların

parafine gömülmesi, hematoksilen-eozin boyama gibi çok uzun zaman alan basamaklardan oluşur. Bundan dolayı da histopatolojik işlemler sonrası dokulardan kanser teşhisinin verilmesi çok uzun zaman alır.

Kemometri yardımıyla FT-IR spektroskopisi, dokuların durumunu tahmin etmek için kullanılan çok hızlı ve doğru bir tekniktir. Bu çalışmada OSC yaklaşımı ile yöntemin hassasiyetinin ve özgünlüğünün çok yüksek olduğu gözlemlendi. O-PLS algoritması kullanılarak kanserli ve sağlıklı prostat dokuları arasındaki farklılıklar gözlemlenerek referans



yöntem olarak kabul edilen histopatolojik sonuçlarla karşılaştırıldığında FT-IR spektroskopik yönteminin çok doğru ve kesin bir şekilde kanserli ve normal prostat dokularını analiz esnasında herhangi bir kimyasal madde kullanmadan ve çok kısa sürede birbirinden ayırdığı görüldü. Sonuç olarak, kemometri yardımıyla FT-IR spektroskopi yönteminin hızlı, basit, güvenilir ve çevreye dost bir yöntem olduğu, kanserli ve normal prostat dokularının teşhisinde histopatolojik yöntemlere alternatif olabilecek önemli bir yöntem olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Andrus PGL, Strickland RD, 1998. Cancer grading by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Biospectroscopy*, 4(1):37-46.
- Anonim, 2015. Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy/How\\_an\\_FTIR\\_Spectrometer\\_Operates](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) (Erişim Tarihi: 12.05.2018).
- Anonim, 2018. American Cancer Society, Prostate cancer, <https://www.cancer.org/cancer/prostate-cancer.html> (Erişim Tarihi: 11.05.2018).
- Baker M, Gazi E, Brown MD, Shanks JH, Gardner P, Clarke NW, 2008. FTIR-based spectroscopic analysis in the identification of clinically aggressive prostate cancer. *British journal of cancer*, 99(11): 1859-1866.
- Catalona WJ, Richie JP, Ahmann FR, M'Liss AH, Scardino PT, Flanigan RC, DeKernion JB, Ratliff TL, Kavoussi LR, Dalkin BL, Waters WB, MacFarlane MT, Southwick PC, 1994. Comparison of digital rectal examination and serum prostate specific antigen in the early detection of prostate cancer: results of a multicenter clinical trial of 6,630 men. *The Journal of Urology*, 151(5): 1283-1290.
- Catalona WJ, Smith DS, Ornstein DK, 1997. Prostate cancer detection in men with serum PSA concentrations of 2.6 to 4.0 ng/mL and benign prostate examination: enhancement of specificity with free PSA measurements. *Jama*, 277(18): 1452-1455.
- Dorling KM, 2012. The development FT-IR imaging for the study of human prostate cancer biopsies. Faculty of engineering and physical sciences of Manchester University of UK, Doctora Thesis, (Printed).
- Khanmohammadi M, Garmarudi AB, 2011. Infrared spectroscopy provides a green analytical chemistry tool for direct diagnosis of cancer. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(6): 864-874.
- Ly E, Piot O, Wolthuis R, Durlach A, Bernard P, Manfait M, 2008. Combination of FTIR spectral imaging and chemometrics for tumour detection from paraffin-embedded biopsies. *Analyst*, 133(2): 197-205.
- Mackanos MA, Contag C H, 2010. Fiber-optic probes enable cancer detection with FTIR spectroscopy. *Trends in biotechnology*, 28(6): 317-323.
- Mantsch HH, Chapman D, 1996. *Infrared spectroscopy of biomolecules*. Wiley Publications, New York, USA.
- Movasaghi Z, Rehman S, Rehman DI, 2008. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(2): 134-179.
- Otto M, 2016. *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*. Third edition, John Wiley-VCH, pp. 2, 28-44, 231, Weinheim-Germany.
- Paraskevaidi M, Martin-Hirsch PL, Martin FL, 2018. ATR-FTIR Spectroscopy Tools for Medical Diagnosis and Disease Investigation. In *Nanotechnology Characterization Tools for Biosensing and Medical Diagnosis* (pp. 163-211). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Partin AW, Kattan MW, Subong EN, Walsh PC, Wojno KJ, Oesterling JE, Scardino PT, Pearson JD, 1997. Combination of prostate-specific antigen, clinical stage, and Gleason score to predict pathological stage of localized prostate cancer: a multi-institutional update. *Jama*, 277(18): 1445-1451.
- Petibois C, Deleris G, 2006. Chemical mapping of tumor progression by FT-IR imaging: towards molecular histopathology. *Trends in Biotechnology*, 24(10): 455-462.
- Pinthus JH, Pacik D, Ramon J, 2007. Diagnosis of prostate cancer. In *Prostate Cancer* (pp. 83-99). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Siqueira LFS, 2017. Multivariate classification and Fourier-Transform Mid-Infrared Spectroscopy (FT-MIR) in cancer prostate tissue. Chemistry Postgraduate Program of Federal University of Rio Grande Do Norte, Doctora Thesis, (Printed).
- Siqueira LFS, Júnior RFA, de Araújo AA, Morais CL, Lima KM, 2017. LDA vs. QDA for FT-MIR prostate cancer tissue classification. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 162: 123-129.
- Talari ACS, Martinez MAG, Movasaghi Z, Rehman S, Rehman IU, 2017. Advances in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52(5): 456-506.
- Taylor BS, Schultz N, Hieronymus H, Gopalan A, Xiao Y, Carver BS, Arora VK, Kaushik P, Cerami E, Reva B, Antipin Y, Mitsiades N, Landers T, Dolgalev I, Major JE, Wilson M, Succi ND, Lash AE, Heguy A, Eastham JA, Scher HI, Reuter VE, Scardino PT, Sander C, Sawyers CL, Gerald WL, 2010. Integrative genomic profiling of human prostate cancer. *Cancer cell*, 18(1): 11-22.
- Worley B, Powers R, 2013. Multivariate analysis in metabolomics. *Current Metabolomics*, 1 (1): 92-107.

## TEŞEKKÜR

Kanserli ve normal parafine gömülü prostat dokularını sağladığı için Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Patoloji Anabilim Dalı'na ve FT-IR ölçümlerin yapılmasını sağlayan Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine (DAYTAM) desteklerinden dolayı teşekkür ederim.



## 2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkapt-1,3,4- tiyadiazol Bileşiğinin Sentezi, Moleküler Yapısı, Spektral ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Murat BEYTUR<sup>1</sup>, Onur AKYILDIRIM<sup>2</sup>, Sevda MANAP<sup>1</sup>, Haydar YÜKSEK<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol molekülünün geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), titreşim frekansları, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektral değerleri ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri üzerine teorik ve deneysel bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol B3LYP/HF 6-311G+(d,p) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. GIAO yöntemine göre <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri optimize edilmiş yapıdan başlanarak DMSO fazında Gaussian G09W program paketi kullanılarak hesaplanmıştır. Molekülün titreşim dalga sayıları HF ve B3LYP standardı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu teorilerine göre 6-311G+(d,p) temel seti vasıtasıyla incelenmiştir. İlgili bileşiğin FT-IR (100-4000 cm<sup>-1</sup>) titreşim frekansları kaydedilmiştir. B3LYP ve HF yöntemlerinde elde edilen titreşim frekansları deneysel değerler ile mukayese edilmiş ve deneysel değerlere en yakın sonuçların B3LYP verilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Ek olarak, sentezlenmiş yeni bileşiğin HOMO ve LUMO enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyeli, elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik, elektronegatiflik, dipol momentleri ve toplam enerjileri gibi elektronik özellikleri aynı set ve yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 1,3,4-Tiyadiazol, teorik, NLO, elektronik.

## Synthesis, Molecular Structure, Spectral and Electronic Properties of 2-(3-Hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-5-mercapto-1,3,4- thiadiazole Compound

**ABSTRACT:** In this theoretical and experimental study, the geometric parameters (bond lengths and ligand angles), vibrational frequencies, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectral values and nonlinear optical (NLO) properties of the molecule of 2-(3-hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole have been carried out. Firstly, the 2-(3-hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole molecule was optimized using the B3LYP/HF 6-311G+(d,p) basic sets. The <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR chemical shift values of the GIAO method were calculated using the Gaussian G09W program package in DMSO phase starting from the optimized structure. Molecular vibration wave numbers were examined by using the basic set of 6-311G+(d,p) according to density function theories using HF and B3LYP standard. FT-IR (100-4000 cm<sup>-1</sup>) vibration frequencies of the relevant compound were recorded. Vibration frequencies obtained in B3LYP and HF methods were compared with experimental values and it has been observed that the closest results to experimental values were B3LYP data. Additionally, electronic properties such as HOMO and LUMO energies, molecular electrostatic potential, electron affinity, ionization potential, molecular softness, molecular stiffness, electronegativity, dipole moments and total energies of the synthesized new compound were calculated using the same set and methods.

**Keywords:** 1,3,4-Thiadiazole, theoretical, NLO, electronic.

<sup>1</sup> Murat BEYTUR (0000-0002-7098-5592), Sevda MANAP (0000-0002-5025-9622), Haydar YÜKSEK (0000-0003-1289-1800), Kafkas University, Department of Chemistry, Kars, Turkey

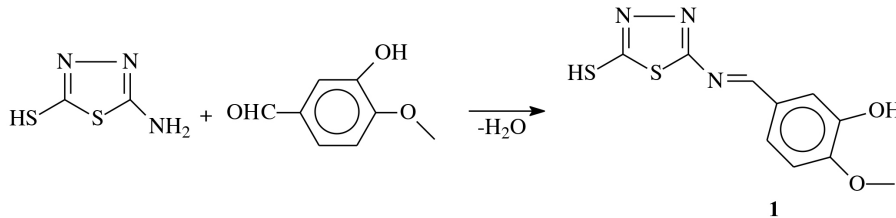
<sup>2</sup> Onur AKYILDIRIM (0000-0003-1090-695X), Kafkas University, Department of Chemical Engineering, Kars, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat BEYTUR, muratbeytur83@gmail.com

## GİRİŞ

Heterosiklik moleküller doğada yaygındır ve birçok alanda kullanılmaktadır. Bu moleküller arasında, azot ve kükürt içeren 5 üyeli heterohalkalılar arasında önemli bir yere sahip olan tiyadiazoller, farmasötik kimya, malzeme bilimi ve organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Shahcheragh ve ark., 2017). 1,3,4-Tiyadiazol ve türevleri, özellikle antimikrobiyal (El-Gohary ve Shaaban, 2013), antibakteriyel (Li ve ark., 2015), analjezik (Ragab ve ark., 2016), antikonvülsan (Luszczki ve ark., 2015), antioksidan (Gür ve ark., 2017), antikanser (Polkam ve ark., 2017), antidepresan (Yusuf ve ark., 2008) ve antiviral (Chen ve ark., 2010) gibi geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip bir halkayı temsil eder. Ayrıca, 1,3,4-tiadiazol türevleri, tarım ve teknolojinin birçok alanında pestisitler, herbisitler, mantar öldürücüler, böcek öldürücüler ve bakterisitler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Zarei, 2017). Literatürde 1,3,4-tiadiazolun yapısal ve titreşimsel özellikleri ile ilgili deneysel ve teorik araştırmalar, bu sınıftaki malzemelerin temel konularını anlama amacıyla bildirilmiştir (Dani ve ark., 2013; Romano ve ark., 2013). Moleküler yapılar, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler iyi öğrenildiğinde, istenen özelliklere sahip moleküller tasarlamak mümkündür. Ancak, yapısal ve titreşimsel özelliklerinin teorik incelemeleri ve optik özellikleriyle ilgili tartışmalar literatürde eksiktir. Malzeme özelliklerinin sıcaklık ve basınçtan etkilendiği iyi bilinmektedir. Bu yüzden, termal özelliklerin araştırılması, teknolojik uygulamalar için yeni malzemelerin daha fazla araştırılması için ilgili olan bu yapı ve etkileşim hakkında önemli veriler sağlayabilir (Toledo ve ark., 2017). Organik bileşiklerin

yapısal, spektroskopik ve elektronik (HOMO, LUMO, NBO, MEP vb.) özellikleri literatürde birçok araştırmacı tarafından kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri (HF, DFT, MP2 vb.) kullanılarak araştırılmıştır (Apaydın, 1991; Yüksek ve ark., 2005; Gökçe ve ark., 2014; Kaczor ve ark., 2014; Tamer ve ark., 2015; Uğurlu ve ark., 2016). Araştırmacılar, moleküler sistemlerin yapısal, spektroskopik, manyetik, elektronik ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi için çok geniş kapsamlı kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanmışlardır. Bu yöntemlerden Hartre-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) literatürdeki birçok çalışmada moleküler özelliklerin etkin ve doğru bir şekilde değerlendirilmesi için kullanılmıştır (Yüksek ve ark., 2005; Shokhmkar ve ark., 2014; Thanigaimani ve ark., 2015; Tamer ve ark., 2015; Preat ve ark., 2016).e

Bu çalışmada, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1), 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehid ile 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol reaksiyonundan elde edilmiştir (Şema 1). Bu çalışmanın amacı, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) molekülünün yapısı, titreşim frekansları, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymalarını, HOMO-LUMO enerjilerini, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik, elektronegatiflik, polarizebiliteleri ve hiperpolarizebilitelik özelliklerini Gaussian 09W programı HF/6-311G+(d,p) ve DFT/B3LYP/6-311G+(d,p) temel setleriyle teorik olarak incelenmiş ve bazı deneysel parametrelerle mukayese edilmiştir.



Şema 1. 1 Bileşiğinin sentezi

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Deneysel Yöntem

Bu çalışmada kullanılan tüm çözücü ve kimyasal reaktantlar Merck, Aldrich ve Fluka'dan alınmıştır. Bileşiğin erime noktaları Stuart SMP30 marka erime

noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. IR spektrumları ALPHA-P BRUKER FT-IR spektrometresinde alınmıştır. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN marka 400 MHz'lik NMR cihazında alınmıştır.

**2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiğinin Sentezi:** Yuvarlak dipli bir balonda 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (10 mmol) bileşiğinin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin (10 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılmıştır. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürülmüştür. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkanmış, desikatörde  $\text{CaCl}_2$  üzerinde vakumda kurutulmuş ve etil alkolden birkaç kez kristallendirilmiştir. Verim: % 98.29. E.n. 206 °C. IR: 2555 (SH), 1603, 1570 (C=N)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.11-7.42 (m, 3H, ArH), 9.58 (s, 1H, OH), 9.78 (s, 1H, N=CH), 13.21 (s, 1H, SH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 55.78 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.58; 113.62; 124.30; 129.88; 147.00; 153.33 (Ar-C), 161.47 (Tiyadiazol C2),  $\delta$  167.92 (N=CH),  $\delta$  191.34 (Tiyadiazol C5).

### Hesaplama Yöntemleri

Yapılan çalışmada, kapsamlı ve birçok temel set seçeneğine sahip olan Gaussian 09W software kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2009). Tüm yapıların geometrik optimizasyonları MM2 metodu ve ondan sonra yarı-ampirik PM3 metodu yoluyla oluşturulmuştur (Turhan Irak ve Gümüş, 2017). Moleküllerin teorik infrared spektrumları, NMR kimyasal kayma değerleri, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, elektronegatiflik ve hiperkutuplanma gibi birçok özellik hesaplanabilir. Bütün bu teorik hesaplama işlemlerinde moleküllerin veya atomların temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Frisch ve ark., 2009; Gümüş ve ark., 2015).

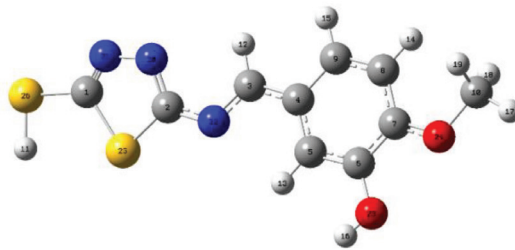
Bu çalışmada, Öncelikle, molekülün üç boyutlu geometrisi Gaussview (Dennington ve ark., 2009) programında çizilerek Gaussian 09W programında (Frisch ve ark., 2009) giriş verisi olarak kullanılmış ve gaz fazında optimize edilmiştir. IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ , kimyasal kayma değerleri, etanollü ortamda UV-vis değerleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, toplam

enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatiflik özellikleri Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) (Becke, 1988; Lee ve ark. 1998) metotları ve 6-311G+(d,p) difüze ve polarize temel seti yardımıyla elde edilmiştir. Geometri optimizasyonu ilgili bileşiğin son olarak, çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebiliteleri, hiperpolarizebiliteler değeri hesaplanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Geometrik Optimizasyon

2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin üç boyutlu yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington ve ark., 2009) çizilmiştir. Çizilen bu geometriden Gaussian 09W programı kullanılarak Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi metotları, difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G++(d,p) temel seti ile optimize edilerek bileşikteki herbir atomun minimum enerjili, uzaydaki en kararlı yerleşimleri ve uzay yapısı belirlenmiştir (Gümüş ve ark., 2015) (Şekil 1). Optimize edilen yapıdan yararlanarak molekülün, bağ uzunlukları (Çizelge 1) ve bağ açıları (Çizelge 2) teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumunu incelenerek 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin yapısında bulunan fenil halkasındaki C-H bağ uzunlukları ile C-C bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Literatürde benzen halkasındaki tüm C-H bağ uzunlukları 1.084 Å, C-H bağ uzunlukları ise 1.397 Å olarak ölçülmüştür (Fessenden ve Fessenden, 1986; İkizler, 1996). İlgili bileşiğinin yapısında bulunan fenil grubundaki C-H bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP 6-311G+(d,p) 1.103 Å ve HF 6-311G+(d,p) 1.074 Å olarak bulunmuştur. Fenil C-C bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP ve HF temel setlerine göre sırasıyla 1.346 Å ve 1.388 Å olarak elde edilmiştir.



Şekil 1. 1 Bileşiğinin (6-311+G(d,p)) gaussian görünümü



Çizelge 1. Molekülün teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å<sup>0</sup>)

Bağ Uzunlukları		HF	B3LYP	Bağ Uzunlukları		HF	B3LYP
1	C1-N21	1.267	1.263	15	C6-O23	1.347	1.363
2	C1-S25	1.739	1.456	16	C7-C8	1.379	1.348
3	C1-S26	1.764	1.808	17	C7-24	1.333	1.376
4	C2-N20	1.272	1.270	18	C8-C9	1.393	1.342
5	C2-N22	1.381	1.270	19	C8-H14	1.072	1.102
6	C2-S25	1.739	1.470	20	C9-H15	1.076	1.104
7	C3-C4	1.463	1.349	21	C10-H17	1.079	1.113
8	C3-H12	1.083	1.104	22	C10-H18	1.086	1.113
9	C3-N22	1.264	1.267	23	C10-H19	1.086	1.113
10	C4-C5	1.403	1.345	24	C10-S24	1.401	1.409
11	C4-C9	1.377	1.344	25	H11-S26	1.331	1.343
12	C5-C6	1.366	1.345	26	H16-O23	0.941	0.971
13	C5-H13	1.075	1.103	27	N20-N21	1.362	1.252
14	C6-C7	1.412	1.350				

Çizelge 2. Molekülün bağ açıları (°)

Bağ Açları		HF	B3LYP	Bağ Açları		HF	B3LYP
1	N21-C1-S25	113.784	115.175	21	C8-C7-O24	125.075	124.886
2	N21-C1-S26	121.443	123.896	22	C7-C8-C9	120.373	122.296
3	S25-C1-S26	124.656	120.930	23	C7-C8-H14	120.434	120.990
4	N20-C2-N22	127.252	124.574	24	C9-C8-H14	119.193	116.714
5	N20-C2S-25	113.588	112.616	25	C4-C9-C8	120.528	121.012
6	N22-C2-S25	119.134	122.810	26	C4C-9-H15	120.278	120.785
7	C4-C3-H12	116.290	117.209	27	C8-C9-H15	119.194	118.203
8	C4-C3-N22	122.727	124.829	28	H17-C10-H18	109.300	108.089
9	H12-C3-N22	120.983	117.962	29	H17-C10-H19	109.302	108.103
10	C3-C4-C5	121.509	122.581	30	H17-C10-O24	105.994	107.752
11	C3-C4-C9	119.369	120.702	31	H18-C10-H19	109.651	111.958
12	C5-C4-C9	119.122	116.717	32	H18-C10O-24	111.251	110.397
13	C4-C5-C6	120.820	122.695	33	H19-C10-O24	111.253	110.395
14	C4-C5-H13	119.006	120.512	34	C2-N20-N21	113.336	111.271
15	C6-C5-H13	120.173	116.793	35	C1-N21-N20	113.411	108.474
16	C5-C6-C7	119.933	120.383	36	C2-N22-C3	117.748	124.899
17	C5-C6-O23	123.266	119.276	37	C6-O23-16	110.601	109.087
18	C7-C6-O23	116.801	120.340	38	C7-O24-C10	120.119	118.989
19	C6-C7-C8	119.224	116.896	39	C1-S25-C2	85.881	92.464
20	C6-C7-O24	115.702	118.218	40	C1-S26-H11	96.757	108.619



### İnfrared Spektrum Analizi

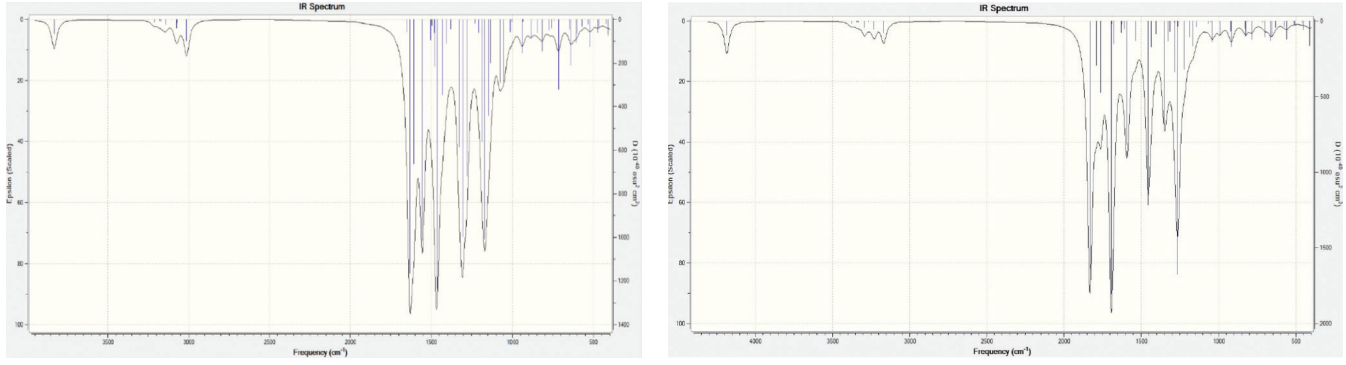
2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (**1**) B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-311G+(d,p) temel setine göre teorik titreşim frekansları gaz fazında hesaplanmıştır. Hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekans gözlemlenmemiştir. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. B3LYP ve HF'ye göre elde edilen değerler kullanılarak teorik IR spektrumları çizilmiş (Şekil 3) ve titreşim frekansları B3LYP/6-311G+(d,p) için 0.948 ve HF/6-311G+(d,p) metodu için 0.869 katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel

IR spektral değerleri mukayese edilip literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Lee, 1998; Beytur, 2014). Teorik olarak elde edilen titreşim verilerinin belirlenmesinde Veda4f programından yararlanılmıştır (Jamróz, 2004). 2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol bileşiminin düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup 72 titreşimi vardır (Gans, 1971). İlgili bileşikte karbonil piki deneysel olarak 1743  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülürken teorik olarak karbonil (C=O) grubuna ait frekanslar B3LYP metodunda 1565 ve HF metodunda ise 1610  $\text{cm}^{-1}$  olduğu bulunmuştur.

**Çizelge 3.** Molekülün seçilmiş teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

Titreşim türleri	Deneysel	Skalalı DFT	Skalalı HF
$\nu$ S <sub>26</sub> C <sub>1</sub> (21), $\delta$ S <sub>25</sub> C <sub>1</sub> N <sub>21</sub> (15), $\tau$ S <sub>26</sub> S <sub>25</sub> N <sub>21</sub> C <sub>1</sub> (11)	399	399	405
$\tau$ O <sub>24</sub> C <sub>6</sub> C <sub>8</sub> C <sub>7</sub> (11), $\tau$ O <sub>23</sub> C <sub>5</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> (10)	432	442	445
$\tau$ C <sub>1</sub> N <sub>21</sub> N <sub>20</sub> C <sub>2</sub> (55), $\delta$ O <sub>24</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> (13)	479	569	576
$\tau$ N <sub>21</sub> N <sub>20</sub> C <sub>2</sub> N <sub>22</sub> (11), $\tau$ C <sub>2</sub> N <sub>22</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> (40), $\tau$ C <sub>1</sub> N <sub>21</sub> N <sub>20</sub> C <sub>2</sub> (39)	631	615	632
$\nu$ C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> (10), $\delta$ S <sub>25</sub> C <sub>1</sub> N <sub>21</sub> (11), C $\delta$ C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> (17)	673	680	690
$\nu$ O <sub>24</sub> C <sub>7</sub> (32), $\tau$ H <sub>13</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> (14), $\delta$ N <sub>20</sub> N <sub>21</sub> C <sub>2</sub> (16)	757	733	731
$\tau$ O <sub>24</sub> C <sub>6</sub> C <sub>8</sub> C <sub>7</sub> (12), $\tau$ H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> C <sub>7</sub> (32)	786	775	806
$\tau$ C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>9</sub> (12), $\tau$ H <sub>13</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> (65)	811	840	871
$\tau$ H <sub>11</sub> S <sub>26</sub> C <sub>1</sub> (79), $\tau$ H <sub>12</sub> C <sub>3</sub> N <sub>22</sub> C <sub>2</sub> (81)	863	887	915
$\tau$ C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> C <sub>4</sub> (11), $\tau$ H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> C <sub>7</sub> (45)	924	891	922
$\nu$ N <sub>21</sub> N <sub>20</sub> (21), $\nu$ S <sub>26</sub> C <sub>1</sub> (27), $\delta$ S <sub>25</sub> C <sub>1</sub> N <sub>21</sub> (10), $\delta$ C <sub>1</sub> N <sub>20</sub> N <sub>21</sub> (10)	1016	1019	1043
$\nu$ C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (12), $\nu$ C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> (33), $\nu$ S <sub>25</sub> C <sub>1</sub> (10), $\delta$ H <sub>16</sub> O <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (12), $\delta$ H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> (15)	1051	1075	1071
$\delta$ H <sub>17</sub> C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> (14), $\delta$ H <sub>18</sub> C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> (38), $\tau$ H <sub>17</sub> C <sub>10</sub> O <sub>24</sub> C <sub>7</sub> (36)	1111	1108	1125
$\nu$ N <sub>22</sub> C <sub>2</sub> (20), $\delta$ H <sub>13</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (16), $\delta$ N <sub>20</sub> N <sub>21</sub> C <sub>2</sub> (16)	1215	1214	1185
$\nu$ C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> (10), $\delta$ H <sub>16</sub> O <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (20), $\delta$ H <sub>13</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (10), $\delta$ H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> (11)	1269	1256	1261
$\nu$ N <sub>22</sub> C <sub>3</sub> (10), $\delta$ H <sub>12</sub> C <sub>3</sub> N <sub>22</sub> (64)	1342	1334	1352
$\nu$ C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (20), $\nu$ C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> (12), $\nu$ C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> (13), $\nu$ O <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (32), $\delta$ H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> (11)		1355	1398
$\delta$ H <sub>17</sub> C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> (28), $\delta$ H <sub>18</sub> C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> (38), $\delta$ H <sub>19</sub> C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> (27)	1374	1388	1412
$\nu$ N <sub>21</sub> C <sub>1</sub> (23), $\nu$ N <sub>22</sub> C <sub>2</sub> (30)	1451	1424	1485
$\nu$ N <sub>22</sub> C <sub>2</sub> (33),	1506	1473	1487
$\nu$ C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (27), $\nu$ C <sub>4</sub> C <sub>9</sub> (27)	1671	1546	1574
$\nu$ N <sub>22</sub> C <sub>3</sub> (68), $\delta$ H <sub>12</sub> C <sub>3</sub> N <sub>22</sub> (10)	1743	1565	1610
$\nu$ S <sub>26</sub> H <sub>11</sub> (100)	2555	2537	2519
$\nu$ C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> (50), $\nu$ C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> (45)	2623	2855	2784
$\nu$ C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> (50), $\nu$ C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> (50)	2743	2912	2840
$\nu$ C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> (99)	2764	2915	2872
$\nu$ C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> (99)	3015	3012	2938
$\nu$ C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> (95)	3135	3046	2968
$\nu$ O <sub>23</sub> H <sub>16</sub> (100)	3242	3632	3679

$\nu$ , gerilme;  $\delta$ , bükülme;  $\delta_s$ , makaslama;  $\rho$ , sallanma;  $\gamma$ , düzlem dışı bükülme  $\tau$ , dönme



Şekil 3. Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) IR spektrumları

### NMR Spektral Analiz

Bu çalışmada, 2-(3-hidroksi-4-metoksiben-zilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ , kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için öncelikle en kararlı optimize edilmiş yapılar elde edilmiştir. Bu optimize yapılar sayesinde kimyasal kayma değerleri, HF ve B3LYP metotlarında GIAO NMR yaklaşımı (Wolinski, 1990)

ile 6-311G+(d,p) temel seti kullanılarak DMSO'da oluşturulmuştur (Çizelge 4).  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^1\text{H-NMR}$  Kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş ve aynı metod ve temel setlere göre DMSO çözücülü ortamda incelenen molekülün deneysel olarak elde edilen ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görülmüştür.

Çizelge 4. Molekülün TMS'ye göre deneysel ve teorik olarak  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H-NMR}$  (B3LYP/(DMSO) ve HF/(DMSO)) kimyasal kayma değerleri (d/ppm)

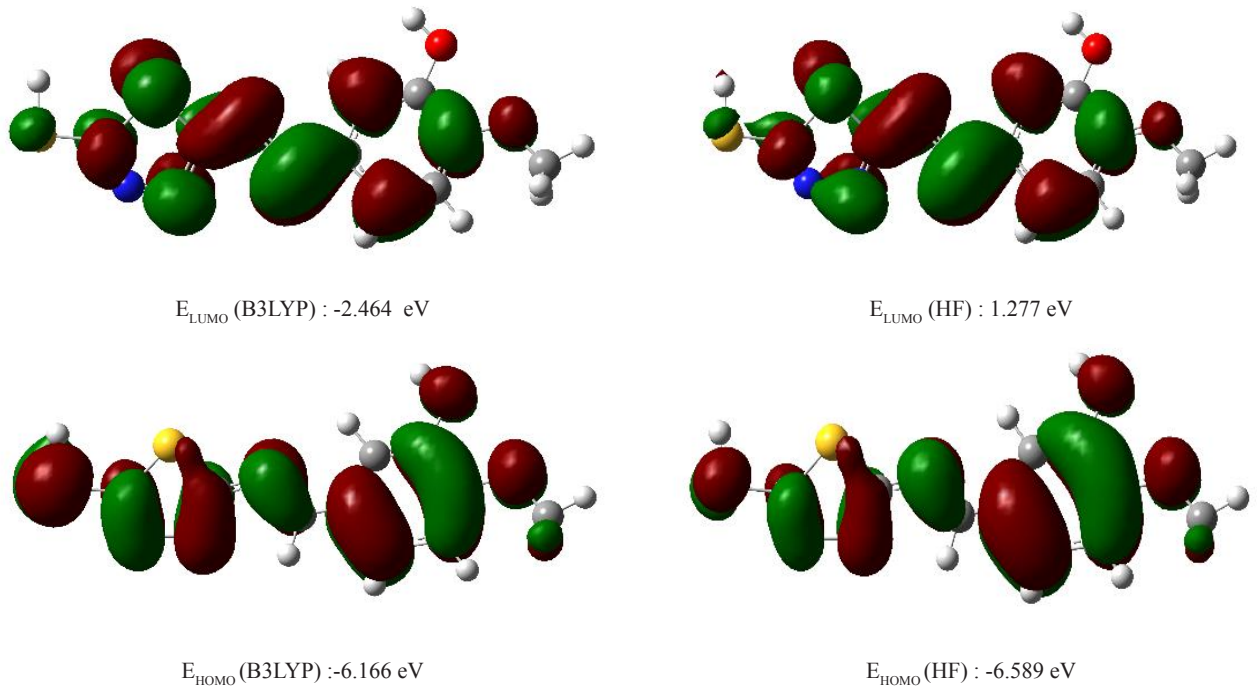
No	Deneysel	DFT/631d/DMSO	Fark/DMSO	HF/631d/DMSO	Fark/DMSO
C1	167,92	172,26	-4,34	174,53	-6,61
C2	191,34	185,31	6,03	187,07	4,27
C3	161,47	167,36	-5,89	180,88	-19,41
C4	124,30	132,66	-8,36	133,69	-9,39
C5	113,62	115,45	-1,83	122,97	-9,35
C6	147,00	152,34	-5,34	153,28	-6,28
C7	153,33	160,25	-6,92	163,40	-10,07
C8	111,58	114,62	-3,04	118,18	-6,60
C9	129,88	135,53	-5,65	143,30	-13,42
C10	55,78	56,40	-0,62	54,63	1,15
H11	13,21	4,86	8,35	4,01	9,20
H12	9,78	9,21	0,57	9,03	0,75
H13	7,69	7,87	-0,18	7,69	0,00
H14	7,11	7,03	0,08	6,60	0,51
H15	7,28	7,48	-0,20	7,40	-0,12
H16	9,58	4,64	4,94	3,73	5,85
H17	3,88	3,87	0,01	3,16	0,72
H18	3,88	3,92	-0,04	3,16	0,72
H19	3,88	4,27	-0,39	3,61	0,27

### Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi ( $\pi$ -donor), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi ( $\pi$ -acceptor) olarak tanımlanır (Fukui, 1982) (Şekil 5). Moleküle 6-311G+(d,p) difüze ve polarize temel seti uygulanarak B3LYP ve HF yöntemleriyle elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjilerinden moleküler parametreler (I; İyonlaşma potansiyeli, A; elektron ilgisi,  $\eta$ ; moleküler sertlik, S; moleküler yumuşaklık

ve  $\chi$ ; elektronegatiflik), toplam enerjiler, dipol moment ve Mulliken atomik yük (Mulliken, 1955) yük değerleri belirlenmiştir (Çizelge 5 ve 6).

Ayrıca, molekülün dipol momentler ve çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar  $\Delta E$  enerjileri değerleri bulduktan sonra çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebiliteleri, hiperpolarizebilitite değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 7).



Şekil 5. Molekülün B3LYP 6-311G+(d,p) ve HF 6-311G+(d,p)'ye göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Çizelge 5. Molekülün B3LYP ve HF'ye göre hesaplanan elektronik özellikleri

Elektronik Özellik	B3LYP	HF
I; İyonlaşma Potansiyeli (kcal.mol <sup>-1</sup> )	142.20	194.94
A; Elektron İlgisi (kcal.mol <sup>-1</sup> )	56.81	-29.44
$\eta$ ; Moleküler Sertlik (kcal.mol <sup>-1</sup> )	42.70	112.19
S; Moleküler Yumuşaklık (kcal.mol <sup>-1</sup> )	0.0234	0.0089
$\chi$ ; elektronegatiflik (kcal.mol <sup>-1</sup> )	99.50	82.75
Pi; Kimyasal potansiyel	-99.50	-82.75
Toplam Enerji (a.u.)	-1497.75	-1492.16
$\Delta E$ ; Enerji Boşluğu (eV)	3.702	7.866

**Çizelge 6.** Molekölün teorik (B3LYP/6-311+G(d,p) ve HF/6-311+G(d,p)) hesaplanan mulliken atomik yük değerleri

	HF	B3LYP		HF	B3LYP		HF	B3LYP
C1	-0.494	-0.094	<b>C10</b>	-0.169	-0.220	<b>H19</b>	0.132	0.150
C2	0.276	0.180	<b>H11</b>	0.052	0.052	<b>N20</b>	-0.471	-0.247
C3	0.369	0.193	<b>H12</b>	0.154	0.126	<b>N21</b>	0.326	0.128
C4	0.603	0.334	<b>H13</b>	0.135	0.128	<b>N22</b>	-0.034	0.208
C5	0.121	0.346	<b>H14</b>	0.141	0.128	<b>O23</b>	-0.370	-0.255
C6	-0.810	-0.619	<b>H15</b>	0.131	0.126	<b>O24</b>	-0.308	-0.173
C7	0.123	-0.045	<b>H16</b>	0.269	0.261	<b>S25</b>	0.536	0.127
C8	-0.048	-0.142	<b>H17</b>	0.151	0.167	<b>S26</b>	-0.351	-0.363
C9	-0.623	-0.645	<b>H18</b>	0.131	0.149			

**Çizelge 7.** Molekölün (B3LYP/6-311+G(d,p) (a) ve HF/6-311+G(d,p) (b)) hesaplanan dipol moment, polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri

	B3LYP	HF		B3LYP	HF
$\mu_x$	-3.5984 debye	-3.1388 debye	$\beta_{xxx}$	-2361.58 a.u.	-1715.14 a.u.
$\mu_y$	1.5092 debye	1.6152 debye	$\beta_{xyy}$	-125.85 a.u.	-96.75 a.u.
$\mu_z$	0.9581 debye	0.0187 debye	$\beta_{yyy}$	-9.83 a.u.	11.34 a.u.
$\mu_{\text{Toplam}}$	4.0179 debye	3.5300 debye	$\beta_{yyy}$	-137.92 a.u.	-119.67 a.u.
$\alpha_{xx}$	61.999 a.u.	45.308 a.u.	$\beta_{xxx}$	76.32 a.u.	28.24 a.u.
$\alpha_{yy}$	27.782 a.u.	23.502 a.u.	$B_{yyz}$	-13.01 a.u.	-18.24 a.u.
$\alpha_{zz}$	15.693 a.u.	15.024 a.u.	$B_{yyz}$	17.38 a.u.	1.94 a.u.
$\alpha$	34.491x10 <sup>-24</sup> esu	27.945x10 <sup>-24</sup> esu	$\beta_{zzz}$	-90.96 a.u.	-54.07 a.u.
$\Delta\alpha$	42.176x10 <sup>-24</sup> esu	27.060x10 <sup>-24</sup> esu	$\beta_{yyz}$	-40.22 a.u.	-36.36 a.u.
$\beta_x$	-2683 a.u.	-2073 a.u.	$B_{zzz}$	62.80 a.u.	54.91 a.u.
$\beta_y$	-2544 a.u.	-2116 a.u.	$\beta$	20.806x10 <sup>-30</sup> esu	3.046x10 <sup>-30</sup> esu
$\beta_z$	1309 a.u.	712 a.u.			

## SONUÇLAR

2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (1) molekülünün geometrik, IR ve NMR gibi spektroskopik özellikleri ve elektronik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-311G+(d,p) ve HF/6-311G+(d,p) difüze ve polarize temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle molekülün en kararlı yapısının bulunabilmesi amacıyla, gaz fazı geometri optimizasyonu öncelikle MM2 yöntemi ve onu takip eden yarı empirik PM3 kendi içinde tutarlı moleküler orbital metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra daha ileri geometri optimizasyonu B3LYP/6-

311G+(d,p) düzeyleri kullanılarak elde edilmiştir. Optimize yapıdan yola çıkarak molekülün titreşim frekansları hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamış olması yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılıp teorik IR değerleri ile deneysel olarak elde edilen IR değerleri mukayese edilerek teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma dağerleri B3LYP/6-311+G(d,p) (DMSO) ve HF/6-311+G(d,p) (DMSO) metodlarına göre incelenen bileşik için hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerler arasında bir uyum görölmüştür. İlavaten, optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiştir. Teorik olarak incelenen molekülün bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumunu görmek için moleküldeki fenil halkasının C-C bağ uzunlukları ile C-H bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı deneysel verilerle karşılaştırılması yapılmış DFT'ye göre hesaplanan ortalama C-C bağ uzunluklarının literatürdeki ölçülen uzunlukla hemen hemen aynı olduğu, HF'ye göre hesaplanan ortalama uzunlukların ise literatürdeki deneysel değere çok yakın, ancak biraz

daha düşük olduğu görölmüştür. Ayrıca, hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve bu enerji farklarından moleküler parametreler (İyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler sertlik, moleküler yumuşaklık ve elektronegatiflik) ve Mulliken atomik yük değerleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada son olarak, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşığının çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır. Lineer olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperpolarizabilite değeri  $0.77 \times 10^{-30}$  esu olarak bilinmektedir (Zyss, 1994). İlgili molekülün üreden daha yüksek hiperpolarizabilite değerine sahip olduğu görölmüştür.

## KAYNAKLAR

- Apaydın F, 1991. Magnetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi, 3: 6-8.
- Becke AD, 1988. Density-functional exchangeenergy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 3098-3100.
- Beytur M, 2014. Bazı yeni beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 709s.
- Dani RK, Bharty MK, Kushawaha, SK, Prakash O, Singh RK, Singh NK, 2013. Hydration process as an activation of trans- and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 26 (9): 907-914.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- El-Gohary NS, Shaaban MI, 2013. Synthesis, antimicrobial, antiquorum-sensing, antitumor and cytotoxic activities of new series of fused [1,3,4]thiadiazoles, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 63: 185-195.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox D J, 2009. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fessenden RJ, Fessenden JS, 1986. "Organic Chemistry", Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, California.
- Fukui K, 1982, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 747-754.
- Gans P, 1971. Vibrating molecules. Chapman and Hall, 18-59.
- Gökçe H, Akyıldırım O, Bağçeli S, Yüksek H, Gürsoy Kol O, 2014. The 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one molecule investigated by a joint spectroscopic and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1056-1057: 273-284.
- Gümüş PH, Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015. 4-(Metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün teorik olarak incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3: 303-311.
- Gür M, Muğlu H, Çavuş MS, Güder A, Sayiner HS, Kandemirli F, 2017. Synthesis, characterization, quantum chemical and evaluation of antioxidant properties of 1,3,4-thiadiazole derivatives including 2- and 3-methoxy cinnamic acids. *Journal of Molecular Structure*, 1134: 40-50.
- İkizler AA, 1996. Organik Kimyaya Giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.
- Jamróz MH, 2004. Vibrational energy distribution analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- Kaczor AA, Pitucha M, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Rzymowska J, Matusiuk D, 2013. Structural and molecular docking studies of 4-benzyl-3-[(1-methylpyrrol-2-yl)methyl]-4,5-dihydro-1h-1,2,4-triazol-5-one with anticancer activity. *Medicinal Chemistry*, 9 (3): 313-328.
- Lee C, Yang W, R. Parr G, 1998. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 785-789.
- Lee SY, 1998. Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. *Density Functional Theory Study, Bulletin of the Korean Chemical Society*, 19(1): 93-98.



- Li P, Shi L, Gao MN, Yang X, Xue W, Jin LH, Hu DY, Song BA, 2015. Antibacterial activities against rice bacterial leaf blight and tomato bacterial wilt of 2-mercapto-5-substituted-1,3,4-oxadiazole/thiadiazole derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25(3): 481-484.
- Luszczki JJ, Karpińska M, Matysiak J, Niewiadomy A, 2015. Characterization and preliminary anticonvulsant assessment of some 1,3,4-thiadiazole derivatives. *Density Functional Theory Study, Pharmacological Reports*, 67 (3): 588-592.
- Merrick JP, Moran D, Radom L, 2007. An Evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(45): 11683-11700.
- Mulliken RS, 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 23: 1833-1840.
- Polkam N, Kummari B, Rayam P, Brahma U, Naidu VGM, Balasubramanian S, Anireddy JS, 2017. Synthesis of 2,5-Disubstituted-1,3,4-oxadiazole Derivatives and Their Evaluation as Anticancer and Antimycobacterial Agents, *Medicinal Chemistry & Drug Discovery*, 2: 5492-5496.
- Preat J, Jacquemin D, Wathelet V, Andre JM, Parpete EA, 2006. TD-DFT Investigation of the UV Spectra of Pyranone Derivatives, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (26): 8144-8150.
- Ragab FA, Heiba HI, El-Gazzar MG, Abou-Seri SM, El-Sabbagh WA, El-Hazek RM, 2016. Anti-inflammatory, analgesic and COX-2 inhibitory activity of novel thiadiazoles in irradiated rats, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 166: 285-300.
- Romano E, Ladetto MF, Brandán SA, 2013. Structural and vibrational studies of the potential anticancer agent, 5-difluoromethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amino by DFT calculations, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1011: 57-64.
- Shahcheragh, S. M., Habibi, A., Khosravi, S. 2017. Straightforward synthesis of novel substituted 1,3,4-thiadiazole derivatives in choline chloride-based deep eutectic solvent, *Tetrahedron Letters* 58, 855-859.
- Shokhmkar M, Raissi H, Mollania F, 2014. Molecular structure, conformational stability, energetic and intramolecular hydrogen bonding in ground, and electronic excited state of 3-mercapto propeneselenal. *Structural Chemistry*, 25 (4): 1153-1164.
- Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015. The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136: 644-650.
- Thanigaimani K, Khalib NC, Temel E, Arshad S, Razak IA, 2015. Hydration process as an activation of trans- and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Molecular Structure*, 1099: 246-256.
- Toledo TA, Costa RC, Al-Maqtari HM, Jamalis J, Pizani PS, 2017. Temperature dependence of the Raman spectrum of 1-(4-chlorophenyl)-3-(2-thienyl)prop-2-en-1-one. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 180: 9-17.
- Turhan Irak Z, Gümüş S, 2017. Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 1(7):80-89.
- Uğurlu G, Yüksek H, Beytur M, Necefoğlu H, 2016. Theoretical molecular structure, NLO, NMR and HOMO-LUMO analysis of isonicotinic acid (ortho-, meta- and para-hydroxybenzylidene)-hydrazides. *International Journal of Thales Natural Sciences*, 1(2): 1-9.
- Wolinski K, Hilton JF, Pulay P, 1990. *Journal of the American Chemical Society*, 112: 8251.
- Yusuf M, Khan RA, Ahmed B, 2008. Syntheses and anti-depressant activity of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16: 8029-8034.
- Yüksek H, Çakmak İ, Sadi S, Alkan M, 2005. Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Chemical Shifts. *International Journal of Molecular Sciences*, 6: 219-229.
- Zarei M, 2017. One-pot synthesis of 1,3,4-thiadiazoles using Vilsmeier reagent as a versatile cyclodehydration agent, *Tetrahedron*, 73: 1867-1872.
- Zyss J, 1994. *Molecular Non linear Optics: materials, physics and devices*, Academic Press, Boston.



## Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Determination of Allura Red (E129) in Foodstuffs

Abdullah Taner BİŞGİN<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** A new cloud point extraction method was developed for preconcentration of allura red food dye as a prior step to its spectrophotometric determination by UV-Vis spectrometry. Allura red was determined at 506 nm. Extraction parameters such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and surfactant concentrations, equilibration time and temperature were investigated and optimized. Interference effects of matrix components were investigated. Preconcentration factor of the method was obtained as 25. The relative standard deviations of the method were lower than 6%. Detection limit and quantitation limit of the method were determined as 3.0 and 8.5 ng mL<sup>-1</sup>, respectively. Linear calibration curve was plotted in the range of 0-6 µg mL<sup>-1</sup>. Finally, the method was successfully applied to foodstuffs to determine the allura red contents of energy drink, candy, drink powder, syrup and jelly samples. Allura red concentrations of foodstuffs were determined between 9-499 µg g<sup>-1</sup> and 47-231 µg mL<sup>-1</sup> for solid and liquid samples, respectively.

**Keywords:** Allura red, cloud point extraction, foodstuffs, spectrophotometry.

## Gıda Maddelerindeki Allura Kırmızısının (E129) Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Spektrofotometrik Tayini

**ÖZET:** Allura kırmızısı gıda boyasının UV-Vis spektrometresi ile spektrofotometrik tayini öncesi ön deriştirme basamağı olarak yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu geliştirilmiştir. Allura red 506 nm'de tayin edilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve yüzey aktif madde konsantrasyonu, denge zamanı ve sıcaklığı gibi ekstraksiyon parametreleri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Matris bileşenlerinin analize girişim etkisi incelendi. Metodun zenginleştirme faktörü 25 olarak saptandı. Metodun bağıl standart sapması 6% değerinin altında bulunmuştur. Metodun gözlenebilme ve tayin sınır değerleri sırası ile 3.0 ve 8.5 ng mL<sup>-1</sup> olarak tayin edilmiştir. 0 ile 6 µg mL<sup>-1</sup> değerleri arasında doğrusal kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Son olarak, metot, allura kırmızı boyası içeriğini tayin etmek amacıyla allura kırmızısı boyası içeren enerji içeceği, şeker, meşrubat tozu, şurup ve jöle örneklerine uygulanmıştır. Katı ve sıvı gıda maddeleri örneklerinin allura kırmızısı konsantrasyonları sırası ile 9-499 µg g<sup>-1</sup> ve 47-231 µg mL<sup>-1</sup> değerleri arasında tayin edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Allura kırmızısı, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, gıdalar, spektrofotometri.

<sup>1</sup> Abdullah Taner BİŞGİN (0000-0002-3557-3090), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Ulukışla Meslek Yüksekokulu, 51900 Ulukışla, Niğde, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Abdullah Taner BİŞGİN, atbisgin@gmail.com

## INTRODUCTION

Allura red (AR) is an azo synthetic food dye which is manufactured from petroleum and its derivatives. It has an azo group (-N=N-) and three aromatic benzene rings. Allura red has a food additive number which is E 129. It can be used in foodstuffs to give them flavor, nice appearance, stability, color, taste and smell (Bişgin et al., 2015; Rovina et al., 2016). Although allura red is not acute toxic, it has been permitted to use in foodstuffs in limited quantities and usage of AR has also been forbidden some countries (Misaghpour and Nooshabadi, 2018). Consumption of excessive amounts foodstuffs containing AR dye can lead to allergic reactions, eczema and asthma in adults. On the other hand hyperactive behavior disorder was observed in children (Bişgin et al., 2016; Yu et al., 2016). Therefore, developing accurate and reliable extraction and determination methods for the food dyes is of great importance to control and ensure the quality and safety of the foodstuffs.

Spectrophotometry is the most used and attractive technique because it is simplistic and has lower operational cost than other instrumental techniques. Spectrophotometric determination of dyes could be problem because of low levels of dyes and interference effect of matrix in real samples (Bişgin et al., 2015). Therefore, various analytical methods combined with UV-Vis spectrometry such as cloud point extraction (CPE) (Karatepe et al., 2017; Pourreza and Zareian, 2009), dispersive liquid-liquid micro extraction (DLLME) (Bazregar et al., 2018) and solid-phase extraction (SPE) (Yu and Fan, 2016) have been developed for determination of food dyes. CPE is a separation, purification and enrichment procedure which has been widely applied for detection and determination of trace harmful substance

in different matrixes such as heavy metal ions (Li et al., 2017) and dyes (Heidarizadi and Tabaraki, 2016; Nambiar et al., 2017).

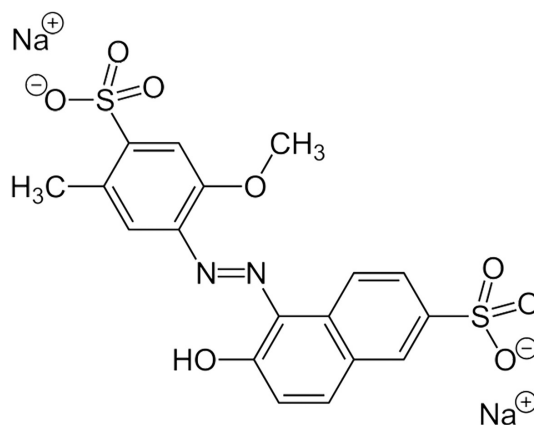
In CPE method, two phases are observed with phase separation (Shi et al., 2004). Above the critical temperature which is known cloud point temperature, surfactant containing solution turbids and separates two phases. First is surfactant rich phase which has small volume containing target analyte. Second is diluted aqueous phase which has large volume (Lemos et al., 2007). Due to this phenomenon analyte can be preconcentrated in a small volume and separated from complex matrix as pure (Sürme et al., 2007; Candir et al., 2008).

Aim of this paper was to develop new cloud point extraction method for detection and determination of AR food dye in different foodstuffs. For this purpose Tergitol NP-7 surfactant was used in experimental works and analytical parameters of the method were investigated and optimized. In order to validate the method, purchased foodstuffs containing AR dye from Turkish markets were analysed.

## MATERIALS AND METHOD

### Chemicals

The chemicals (surfactant Tergitol NP-7, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, stock dye solutions, metal salts and ethanol) which have high purities were used in the experiments and purchased from Sigma (Germany) and Merck (Germany). 1000 µg mL<sup>-1</sup> stock AR solution was prepared with distilled water and stored in refrigerator at 4 °C. More diluted solutions were prepared daily with using the stock dye solution. Chemical structure of Allura red is given in Fig. 1.



**Figure 1.** Chemical structure of Allura red food dye

### Instruments

A Shimadzu UV-160A double beam UV-vis spectrophotometer (Japan) was used for spectrum and absorbance measurements of the AR. A Nuve BM-402 (Turkey) digital temperature and time controlled thermostatic water bath was used to achieve desired temperature. Separation of micelle and aqueous phase was performed with using Nuve NF-400 (Turkey) centrifuge. A Velp RX3 (Italy) model vortex mixture was used to dissolve surfactant rich phase.

### Extraction Procedure

5 µg of AR, 5 mL of 2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, 12.5 ml of 4% (w/v) Tergitol NP-7 stock surfactant solution and 1.5 mL of 2 mol L<sup>-1</sup> of NaCl solution were added in a 50 mL volumetric centrifuge tube.

Prepared solution was placed in a thermostatic water bath at 30 °C for 20 minutes. After then hot turbid solution was immediately centrifuged at 3500 rpm for 5 minutes. After the phase separation dilute phase was decanted. Surfactant rich phase was diluted to 2 mL of final volume with ethanol. Absorbance measurement of the solution was performed at 506 nm with spectrometer.

### Preparation of Real Samples

Analyzed food samples were applied to the method after being filtered through a PTFE membrane filter (0.45 µm) and necessary dilutions with distilled water. Preparation steps of foodstuffs were given in Table 1.

**Table 1.** Sample preparation steps

Sample	Amount (g)	Dilution (mL)	Applied volume (mL)
Red candy	4.2014	250	25
Red jelly	3.5285	250	10
Rose hip-flavored drink powder	0.2487	250	25
Pomegranate-flavored drink powder	0.4116	250	25
Cherry-flavored drink powder	7.2338	250	25

Red energy drink and strawberry flavored syrup samples containing AR were directly analyzed using the given method after being filtered through a PTFE membrane filter (0.45 µm) and necessary dilutions.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

AR is an anionic dye in aqueous solution. Performance of CPE with using non-ionic surfactant depends on neutral form of dye and variable parameters. Therefore the optimum extraction parameters were investigated in order to provide quantitative extraction of AR dye. Determination of AR was performed at 506 nm throughout the experiments.

### Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Concentration

Acid concentration is important to ensure enough proton for anionic AR dye molecules. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the extraction of AR dye was investigated between 0.1 and 0.6 mol L<sup>-1</sup>. The results are given in Fig. 2 with standard deviations.

Quantitative extraction of AR was observed in the range of 0.1 and 0.3 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Recovery values decreased with increasing acid concentration higher than 0.2 mol L<sup>-1</sup>. 0.2 mol L<sup>-1</sup> acid concentration was chosen optimum and applied to solutions in all subsequent experiments.

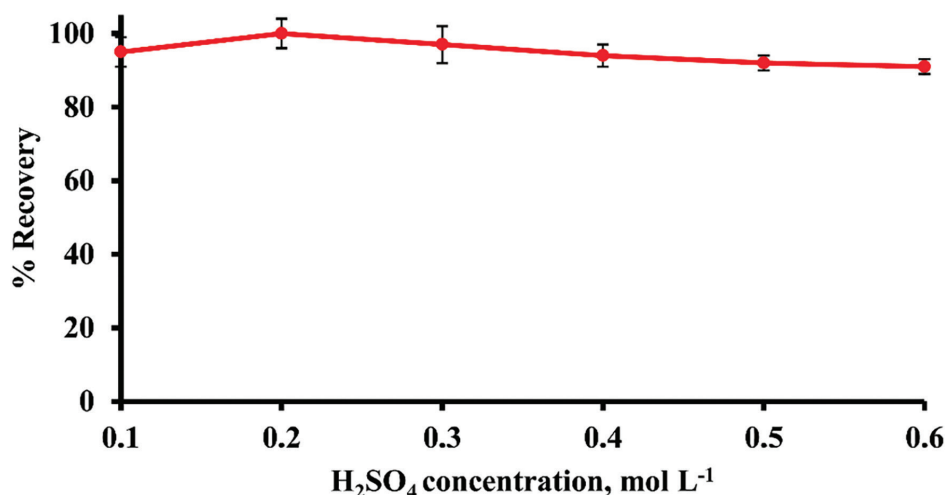


Figure 2. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the extraction of AR, (1.0% Tergitol NP-7, 0.06 mol L<sup>-1</sup> NaCl, 30 °C, 20 minutes), (N=4)

### Effect of Surfactant Concentration

Surfactant concentration is important factor for quantitative extraction and micelle formation. Effect of surfactant concentration was examined between 0.0% and 1.0% to provide maximum and quantitative extraction. Results are given in Fig. 3 with standard

deviations. The obtained results showed that the recoveries increased up to surfactant concentration of 0.8% and remained constant above this value. This result showed that there were enough micelles in the solution for quantitative extraction. Therefore, concentration of 1.0% Tergitol NP-7 was selected as optimum.

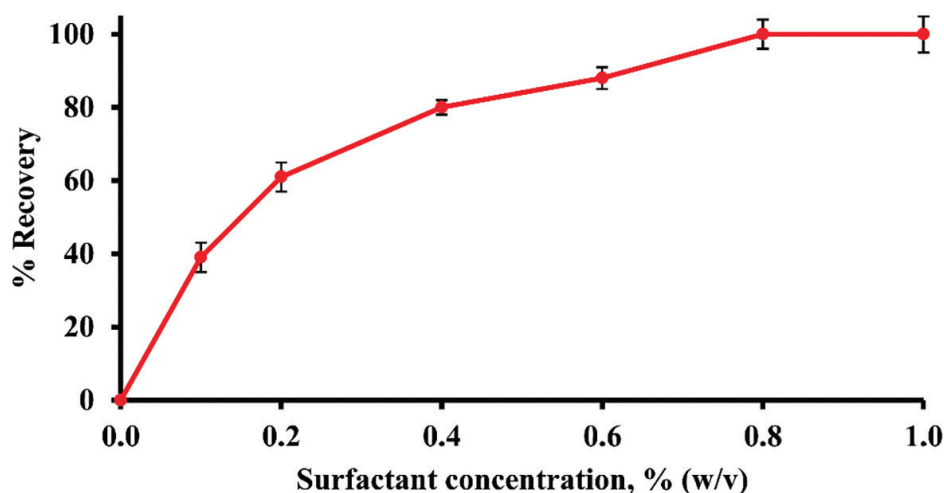


Figure 3. Effect of TNP-7 concentration on the extraction of AR, (0.2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.06 mol L<sup>-1</sup> NaCl, 30 °C, 20 minutes), (N=4)

### Effect of Salt Concentration

In CPE studies use of salt usually increases the extraction efficiency by providing effective separation between dye molecules and aqueous phase and decreasing the cloud point temperature of the surfactant (Pourreza et al., 2011). Recovery values of AR reached

from 91% to 98 % and increased with increasing salt concentrations up to 0.04 mol L<sup>-1</sup> of NaCl and decreased above 0.08 mol L<sup>-1</sup> of NaCl concentration. Results are given in Fig. 4 with standard deviations. Therefore 0.06 mol L<sup>-1</sup> of NaCl concentration was applied the subsequent experiments.

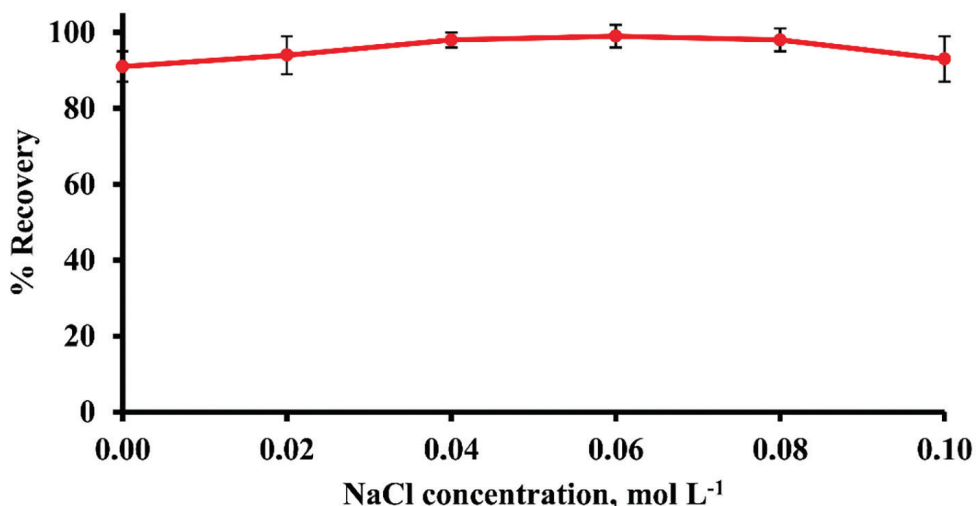


Figure 4. Effect of NaCl concentration on the extraction of AR, (0.2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.0% Tergitol NP-7, 30 °C, 20 minutes), (N=4)

**Effect of Incubation Time and Temperature**

In CPE studies both incubation time and temperature is very important factor for formation of enough micelles in the aqueous solution. In order to find optimum temperature, incubation temperature was investigated between 25 and 50

°C. Quantitative extractions of AR were obtained between 25-35 °C.

Recoveries of AR decreased at higher temperatures than 35 °C. Because of this reason the cloud point temperature was kept at 30 °C. Results are given in Fig. 5 with standard deviations.

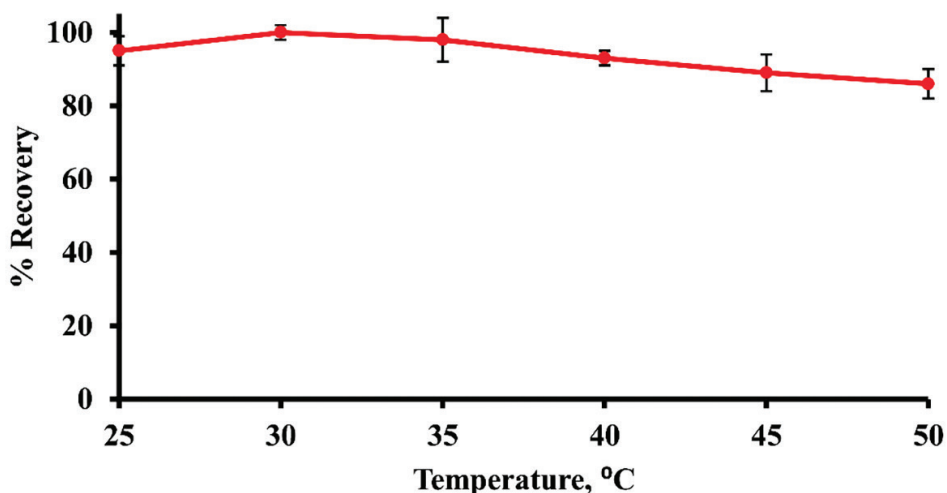
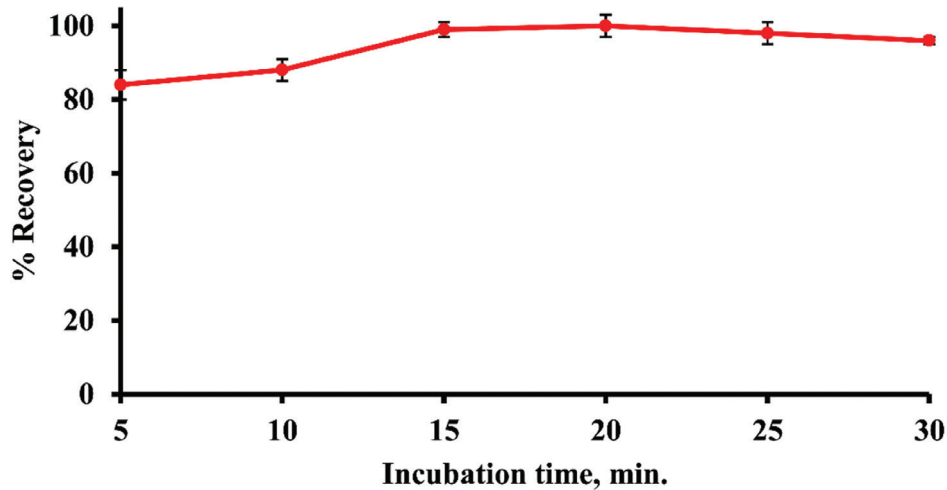


Figure 5. Effect of temperature on the extraction of AR, (0.2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.0% Tergitol NP-7, 0.06 mol L<sup>-1</sup> NaCl, 20 minutes), (N=4)

Incubation time was investigated at 30 °C between 5 and 30 minutes. Recovery values increased up to 15 minutes and remained constant above this value. As a

result of this experiment optimum equilibration time of 20 minutes was applied in all further experiments. Results are given in Fig. 6 with standard deviations.



**Figure 6.** Effect of incubation time on the extraction of AR, ( $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 1.0% Tergitol NP-7,  $0.06 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (N=4)

### Effect of Sample Volume

Effect of sample volume on the extraction of AR was investigated between 10 and 50 mL. Quantitative extraction was obtained from all studied volume range by applying optimum factors of the method. According to highest sample volume, preconcentration factor was achieved as 25. Preconcentration factor was defined according to highest sample volume (50 mL) and 2 mL of final volume.

### Interference Effect of Matrix Components

Interference effects of main anions, cations and some dyes which could be found together in foodstuffs were investigated.

The method exhibited good performance in presence of interfering species given concentrations in Table 2 and Table 3 for ions and organic dyes, respectively.

**Table 2** Effect of matrix ions on the extraction of AR, (N=4)

Ion	Added as	Concentration (mg/L)	% Recovery
Cl <sup>-</sup>	NaCl	1000	96±3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1000	95±2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	98±4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>3</sub>	1000	99±2
Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100	97±3
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	99±2
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	99±3
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	98±1
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1000	96±4
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	100±1
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	1000	96±3
Cu <sup>2+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	100	96±2
Al <sup>3+</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	40	97±3
Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	1000	98±4
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	1000	99±2
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	20	98±3

<sup>a</sup>Mean±standard deviation



**Table 3** Interference effect of potentially interfering dyes, (N=4)

Dyes	Concentration (mg/L)	% Recovery
Sunset yellow, ( $\lambda_{\max}$ =487 nm)	0.5	<sup>a</sup> 102±4
Tartrazine, ( $\lambda_{\max}$ =427 nm)	1.0	101±3
Brilliant blue, ( $\lambda_{\max}$ =630 nm)	2.0	99±4

<sup>a</sup>Mean ± standard deviation

### Analytical Features of the Method

Analytical features of the method were performed at the optimum conditions. The limit of detection (LOD) and quantitation limit (QOD) of the method for AR dye were determined as 3.0 and 8.5 ng mL<sup>-1</sup>, respectively. Linear calibration curve was plotted in the range of 0-6 µg mL<sup>-1</sup> with an equation of

$A=0.048C+0.0009$  ( $R^2=0.9993$ ) where A is absorbance unit, C is concentration of AR solution. Relative standard deviation (%RSD) values were lower than 6% throughout the experiments. Enhancement factor (EF) of the method was calculated as 25. Analytical features are given comparatively with reported CPE studies in Table 4.

**Table 4.** Previously reported studies on the CPE of AR with UV-Vis

Surfactant	Process	LOD, (ng mL <sup>-1</sup> )	EF	% RSD	Reference
TX-100, CTAB, TX-114	50 min. at 60 °C	7.8	25	3.9	Pourreza et al., 2011
CTAB, TX-100	40 min. at 80 °C	10.0	10	4.2	Heidarizadi and Tabaraki, 2016
Tergitol NP-7	20 min. at 30°C	3.0	25	6.0	Present work

### Real Sample Applications

Developed method was successfully applied foodstuff samples containing AR dye. AR contents of foodstuffs were determined. Analyte addition technique

was also applied to real samples to prove reliability and applicability of the method. Analyze results are presented in Table 5.

**Table 5** Analyte addition/recovery tests for determination of AR in foodstuffs, (N=4)

Sample	Energy drink		Strawberry-flavored syrup		Candy	
	Added (µg)	Found (µg) Recovery (%)	Found (µg) Recovery (%)	Found (µg) Recovery (%)	Found (µg) Recovery (%)	
-	3.98±0.23 <sup>a</sup>	-	5.18±0.13	-	5.23±0.06	-
2.00	5.93±0.07	98±4	7.13±0.05	98±2	7.20±0.05	99±3
4.00	7.91±0.05	98±1	9.20±0.14	100±4	9.21±0.13	100±3

<sup>a</sup>Mean±standard deviation

AR contents of energy drink, strawberry-flavored syrup, jelly and drink powder samples were determined. The dye concentrations of the real samples

are given in Table 6 as µg mL<sup>-1</sup> and µg g<sup>-1</sup> according to their physical (liquid or solid) form.

**Table 6.** AR contents of foodstuffs, (N=4)

Liquid sample	Concentration ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
Energy drink	47.14 $\pm$ 1.26 <sup>a</sup>
Strawberry-flavored syrup	231.64 $\pm$ 2.47
Solid sample	Concentration ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Pomegranate-flavored drink powder	188.15 $\pm$ 1.02
Rose hip-flavored drink powder	499.65 $\pm$ 4.50
Cherry-flavored drink powder	241.78 $\pm$ 1.31
Jelly	27.47 $\pm$ 0.34
Candy	9.38 $\pm$ 0.39

<sup>a</sup>Mean $\pm$ standard deviation

## CONCLUSION

LOD value of the method for AR dye was lower than previously reported studies. Preconcentration factor of the procedure was higher than other studies in Table 3. When the processes of the methods are compared, developed procedure has served shorter extraction time and lower operation temperature than

others. Developed CPE is useful, simple, environment-friendly, reliable and has high extraction efficiency, lower cost, fast extraction, and low energy consumption.

Finally, the method may be used for routine applications in routine quality control laboratories which do not have skilled analyst and complicated instrumentation.

## REFERENCES

- Bazregar M, Rajabi M, Yamini Y, Beydokhti SA, Asghari A, 2018. Centrifugeless dispersive liquid-liquid microextraction based on salting-out phenomenon followed by high performance liquid chromatography for determination of Sudan dyes in different species. *Food Chemistry*, 244: 1–6.
- Bişgin AT, Uçan M, Narin I, 2015. Comparison of Column Solid-Phase Extraction Procedures for Spectrophotometric Determination of E129 (Allura Red) in Foodstuff, Pharmaceutical, and Energy Drink Samples. *Journal of AOAC International*, 98: 946-952.
- Bişgin AT, Sürme Y, Uçan M, Narin I, 2016. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of Allura Red (E129) in foodstuff, soft drink, syrup and energy drink samples: a comparison study. *International Journal of Food Science and Technology*, 51: 2367-2375.
- Candır S, Narin I, Soylak M, 2008. Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III) and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*, 77: 289-293.
- Heidarizadi E, Tabaraki R, 2016. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations. *Talanta*, 148: 237-246.
- Karatepe A, Akalın Ç, Soylak M, 2017. Spectrophotometric determination of carmoisine after cloud point extraction using Triton X-114. *Turkish Journal of Chemistry*, 41: 256-262
- Lemos VA, Franc RSD, Moreira BO, 2007. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Separation and Purification Technology*, 54: 349-354.
- Li X, Song N, Feng W, Jia Q, 2017. Cloud point extraction of rare earths and zinc using 1,10-phenanthroline and Triton X-114 coupled with microwave plasma torch-atomic emission spectrometry. *Analytical Methods*, 9: 5333-5338.
- Misaghpour F, Nooshabadi MS, 2018. An Electrochemical Sensor for Analysis of Food Red 17 in the Presence of Tartrazine in Food Products Amplified with CdO/rGO Nanocomposite and 1,3-Dipropylimidazolium Bromide. *Food Analytical Methods*, 11: 646-653.
- Nambiar AP, Sanyal M, Shrivastav PS, 2017. Performance Evaluation and Thermodynamic Studies for the Simultaneous Cloud Point Extraction of Erythrosine and Tartrazine Using Mixed Micelles in Food Samples. *Food Analytical Methods*, 10: 3471-3480.
- Pourreza N, Zareian M, 2009. Determination of Orange II in food samples after cloud point extraction using mixed micelles, *Journal of Hazardous Materials* 165: 1124-1127.
- Pourreza N, Rastegarzadeh S, Larki A, 2011. Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles. *Food Chemistry*, 126: 1465–1469.
- Rovina K, Siddiquee S, Shaarani SM, 2016. Extraction, Analytical and Advanced Methods for Detection of Allura Red AC (E129) in Food and Beverages Products. *Frontiers in Microbiology*, 7: 1-13.
- Shi Z, He J, Chang W, 2004. Micelle-mediated extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza bunge* with analysis by high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 64: 401-407.
- Surme Y, Narin I, Soylak M, Yuruk H, Dogan M, 2007. Cloud point extraction procedure for flame atomic absorption spectrometric determination of lead(II) in sediment and water samples. *Microchimica Acta*, 157: 193-199.
- Yu Y, Fan Z, 2016. Determination of Rhodamine B in Beverages Using a Polystyrene-Coated Magnetite Nanocomposite for Magnetic Solid Phase Extraction. *Analytical Letters*, 49: 1835-1846.
- Yu L, Shi M, Yue X, Qu L, 2016. Detection of allura red based on the composite of poly(diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene and nickel nanoparticles modified electrode. *Sensors and Actuators B*, 225: 398-404.

## Çoklu Mikrokanallarda Ferroakışkanların Isı Transferi ve Basınç Düşümü Karakteristiklerinin Deneysel İncelenmesi

Eyüphan MANAY<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada su bazlı ferroakışkanların sabit ısı akısı sınır şartlarında dikdörtgen kesite sahip çoklu mikro kanallarda ısı transferi ve basınç düşümü karakteristikleri araştırılmıştır.  $Fe_2O_3$ , NiO nano partiküllerinin temel akışkan olarak seçilen saf su içerisine iki farklı hacimsel oranda ( $\phi=0.0025$  ve  $0.005$ ) katılmasıyla ferroakışkanlar hazırlanmış ve Reynolds sayısı, partikül hacimsel oran gibi parametrelerin ısı transferi ve basınç düşümüne etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Laminar akış ve kararlı hal şartlarında, ısı transferi artan partikül hacimsel konsantrasyonu ile artmıştır. Saf suya göre ısı transferinde minimum % 8.6, maksimum % 31.6 oranında artış sağlanmıştır. Temel akışkan içerisine süspansiyon edilen nano partiküller sürtünme faktöründe saf suya göre en az %16.4, en çok % 36.1 artış meydana getirmiştir. Partikül hacimsel konsantrasyonun %0.25'ten %0.5'e artırılması toplam ısı transferi iyileştirmesinde en az %6.8, en çok %8.9 oranında artışa neden olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Ferroakışkan,  $Fe_2O_3$ , NiO, ısı transferi, mikrokanal, nanoakışkan.

## Experimental Investigation of Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics of Ferrofluids in Multiple Microchannels

**ABSTRACT:** In this study, heat transfer and pressure drop characteristics of water based ferrofluids in multiple microchannels with rectangular cross section under constant heat flux boundary conditions were investigated. Ferrofluids were prepared by the addition of  $Fe_2O_3$ , NiO nano particles into pure water chosen as base fluid in two different volumetric ratios ( $\phi=0.0025$  and  $0.005$ ), and the effects of parameters like Reynolds number, particle volume fraction on heat transfer and pressure drop characteristics were analyzed experimentally. Under laminar flow and steady state conditions, heat transfer increased with increasing particle volumetric concentration. Minimum 8.6% and maximum 31.6% enhancement in heat transfer was obtained according to pure water. Nano particles suspended into the base liquid caused minimum 16.4 % and maximum 36.1% increase in friction factor according to pure water. Increasing particle volume concentration from 0.25% to 0.5% yielded 6.8% and 8.9% increase in total heat transfer enhancement.

**Keywords:** Ferrofluid,  $Fe_2O_3$ , NiO, heat transfer, microchannel, nanofluid.

<sup>1</sup> Eyüphan MANAY (0000-0002-5456-8756), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Eyüphan MANAY, emanay@erzurum.edu.tr

## GİRİŞ

Mikro boyuttaki kanallar küçük boyut ve düşük ağırlıkları, iş akışkan miktarının düşük olması ve yüksek ısı akıları nedeniyle MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) teknolojisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak, mikrokanalların MEMS teknolojisinde kullanımını cazip kılan avantajlarının yanı sıra küçük hidrolik çap, basınç düşümü, çift fazlı akışlarda kavitasyon ve akış analizi için kullanılacak teorilerin belirsizliği gibi birtakım dezavantajları da söz konusudur (Manay, 2012; Manay et al., 2012). 1981 yılında minyatür HVAC sistemlerinde çalışabileceği düşünülen küçük ölçekli kanallar (Canay, 2007) ile temeli atılan mikrokanallar ile ilgili çalışmaların sayısı ve kapsamı yukarıda sıralanan avantaj ve dezavantajlarından dolayı gittikçe artmaktadır.

Elektronik cihazlar tarafından üretilen yüksek ısı akılarının etkin bir yöntemle ve hızlı bir biçimde ortamdan transfer edilmeleri performansları ve ömürleri açısından oldukça önemlidir. Bu durum mikrokanalların yüksek ısı transfer yüzey alanı-hacim oranı ilişkileri, küçük boyutları, kullanılan akışkan miktarının az olması gibi nedenlerden dolayı önemli bir alternatif olmalarına yol açmıştır. Mikrokanallarda ısı transferini etkileyen parametrelerle ilgili literatürde deneysel ve sayısal birçok çalışma mevcuttur (Manay, 2014).

Lee et al., (2005) dikdörtgen mikrokanallarda ısı transferi için kullanılan klasik teorilerin geçerliliğinin araştırılması için 10 adet paralel mikrokanalın farklı görünüş oranları için deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Owhaib and Palm (2004) R134a'nın dairesel mikrokanallarda tek fazlı zorlanmış taşınım ısı transferini deneysel olarak incelemişlerdir. Gunnasegaran et al., (2010) su akışı ve ısı transferi karakteristiklerini üç boyutlu olarak laminar rejim ve kararlı hal şartlarında kanal geometri etkisini incelemek için sayısal bir çalışma yürütmüşlerdir.

Su bazlı  $Al_2O_3$ ,  $CuO$  ve  $TiO_2$  nanoakışkanlarının farklı yüzdelerde (%0.5-5) kullanıldığı sayısal çalışmada Hung and Yan (2012) çift katlı mikrokanalda  $Al_2O_3$ -su nanoakışkanın en iyi soğutma performansını sergilediği görülmüştür. Lee and Mudawar (2007)  $Al_2O_3$  partiküllü su ve HFE7100 tabanlı nano akışkanları kullanarak tek ve iki faz için mikro kanallarda ısı transferini incelemişlerdir. Kare kesitli mikro kanallarda  $Al_2O_3$  partiküllü nano akışkanların farklı hacimsel oranlarına

ait zorlanmış ısı taşınımı Jung et al., (2009) tarafından araştırılmıştır.

Mikro kanallı soğutucunun soğutma performansı farklı nanopartikül hacimsel oranları için Jang and Choi (2006) tarafından sayısal olarak araştırılmıştır. Mohammed et al., (2011) mikro kanallı ısı eşanjörlerinde farklı tipte dört nano akışkan ve her nano akışkanın farklı hacimsel oranlarını ve Reynolds sayısını değiştirerek ısı transferi ve akış karakteristiklerinin nasıl değiştiğini araştırmışlardır.

Literatürde ferroakışkanların mikrokanallardaki ısı transferi ve basınç düşümü karakteristikleri ile ilgili de bazı çalışmalar yürütülmüştür. Kurtoğlu et al. (2014) sabit ısı sınır şartlarında mikro bir boruda %0-%5 hacimsel oranlardaki  $Fe_3O_4$  ferroakışkanların ısı transferi performansını incelemişlerdir. Deneysel olarak yürütülen çalışmada ferroakışkanların kullanımıyla yüzey sıcaklığında önemli oranda azalma meydana geldiği ve artan nanopartikül konsantrasyonu ile ısı transferinde iyileşme sağlandığı gözlemlenmiştir. Sengupta and Ghoshdastidar (2017) hidrodinamik olarak gelişmiş laminar ferroakışkan akışını paralel plakalı mikro ve makro kanallarda sayısal olarak modellemişlerdir. Nanopartikül konsantrasyonunun artan aksel mesafe ile duvarlarda arttığı ve artan ısı akısı ile nanopartikül konsantrasyonunun duvarlarda azaldığı sonucuna varılmıştır.

Ferroakışkanların manyetik alan duyarlılıklarından faydalanılarak akış alanı manipüle edilebilmektedir. Haricen uygulanan manyetik alanlarda ferroakışkanların ısı transferi performanslarının incelenmesine yönelik literatürde çalışmalar mevcuttur. Avsec et al. (2011) ferroakışkanların mikrokanallardaki hareketi ve entropi üretimi için ferromanyetik kuvvetler içeren akışlara ait model geliştirmişlerdir. Sonuçlar entropi üretiminin mikrokanallardaki elektrokinetik sıvı taşınımında pratik bir öneme sahip olduğunu göstermiştir. Xuan et al. (2007) mikrokanallarda ferroakışkan akışında ısı transferi ve akışı simüle etmek için Laattice-Boltzmann metodunu kullanarak modeller geliştirmişlerdir. Akışa dik yöndeki bir manyetik alan gradyeninin sıcaklık ve manyetik alan oryantasyonuna bağlı olarak ısı transferini artırıp azaltabileceği sonucuna varılmıştır. Gui et al. (2018) dış bir manyetik alan etkisi altındaki mikrokanallarda ferroakışkanların ısı transferini farklı hacimsel oranlar için incelemişlerdir. Ferroakışkanların hacimsel partikül oranının artışı ısı transferini arttırmıştır.

Ayrıca, artan manyetik akının ısı transferi iyileşmesini azalttığı gözlemlenmiştir. Mohammadpourfard (2012) ferroakışkanların akış ve ısı transferi karakteristiklerini uniform olmayan manyetik alanda sayısal olarak incelemiştir. Negatif gradyenli bir manyetik alanın ısı transferini arttırdığı ve bu artışın kanal görünüş oranına bağlı olduğu belirtilmiştir.

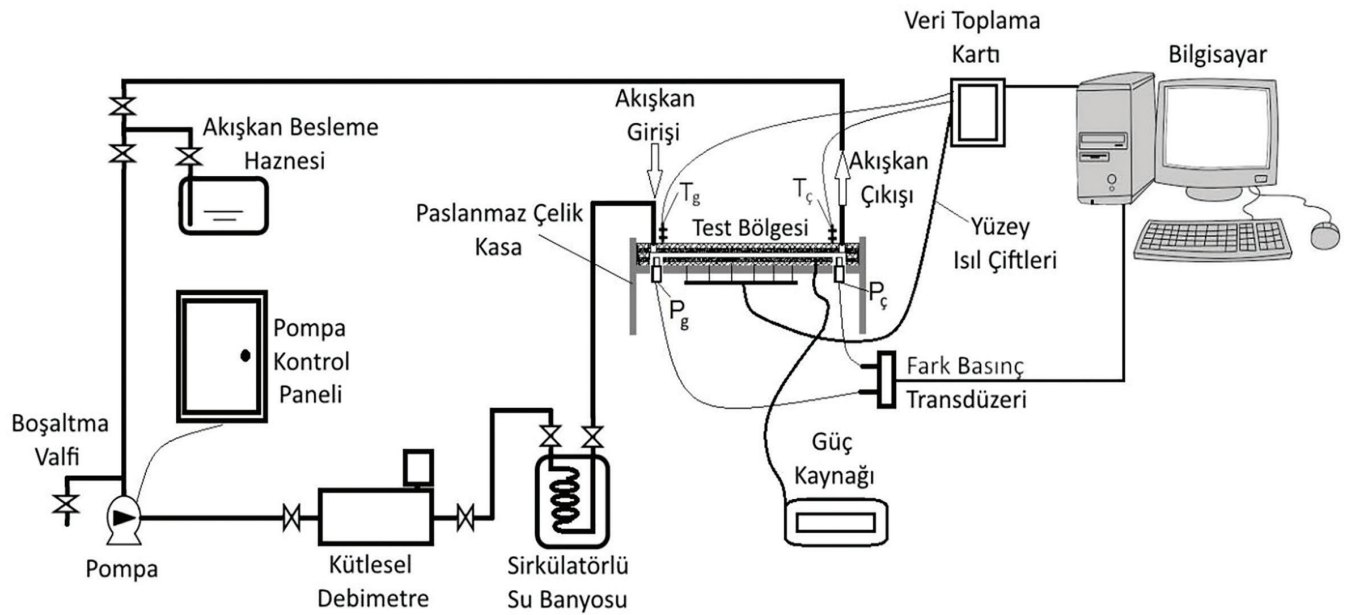
Mikrokanallarda ısı transferi ve basınç düşümü, nanoakışkanların mikrokanallardaki ısı performanslarıyla ilgili yukarıda bahsedilemeyen

ve literatürde yer alan çok sayıda çalışma vardır. Ancak, ferroakışkanların mikrokanallardaki ısı performansı ile ilgili bildiğimiz kadarıyla az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, oksit tabanlı nanoakışkanlara göre daha yüksek ısıl iletkenliğe sahip ferrit tabanlı ferroakışkanların dikdörtgen kesitli çoklu mikrokanallarda laminar akışta zorlanmış taşınım ile ısı transferi ve basınç düşümü karakteristikleri deneysel olarak incelenmiştir. Mikrokanal yüksekliğinin ve partikül hacimsel oranının ısı performans üzerine etkileri araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, içerisinde farklı hacimsel oranlarda nanoakışkan geçen mikro kanallarda akış ve ısı transferi karakteristikleri incelenmiştir. Çalışmanın yürütüldüğü deney düzeneğinin şematiği Şekil 1'de sunulmuştur. Şekilden görüldüğü üzere deney sistemi, alüminyum ısı alıcı içerisinde yerleştirilen 6 mm çapında, 4.5 mm uzunluğunda ve her biri 100 Watt gücünde kartuş (cartridge) ısıtıcılarla sabit ısı akışı uygulanan mikrokanallar, sistemde ısınan akışkanı soğutmak için kullanılmak üzere soğutma ünitesi, fark basınç sensörü, doğru akım güç kaynağı, pozitif yer değiştirmeli pompa ve debimetreden oluşmaktadır.

Akışkan sirkülasyon ünitesi borular, test bölgesi, debimetre ve pompadan meydana gelmektedir. Atımsız akış (pulseless flow) sağlayan, partiküllerin topaklanmasını artırmayan, granüler akışlar için uygun kendinden invertörlü ve pozitif yer değiştirmeli pompa kullanılmıştır. Akış debisi 0-6 l/h aralığında invertör yardımıyla değiştirilebilmektedir. Ayrıca, sistemde 0-10 l/h aralığında  $\pm 0.05$  hassasiyetle okuma yapabilen kütleli (coriolis) tip debimetre kullanılmıştır. Kütleli debimetreler çok düşük hızlardaki akışları dahi yüksek hassasiyetle okuyabildikleri için özellikle mikrokanal akışları gibi hassas akışlar için oldukça elverişlidirler (Manay, 2014).

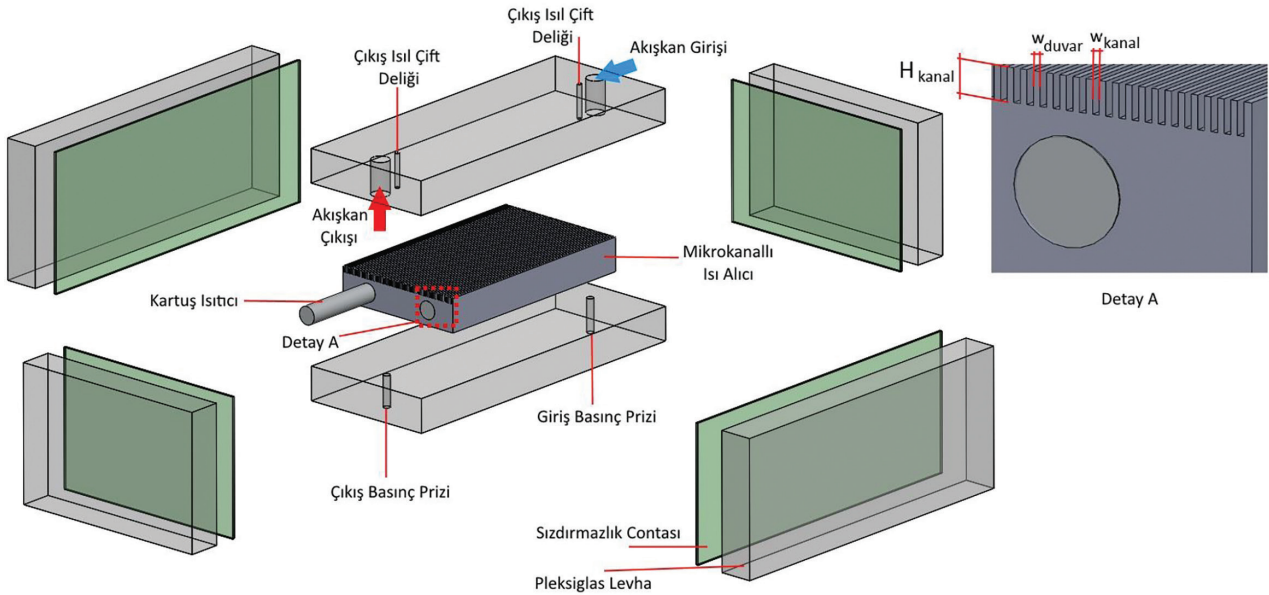


Şekil 1. Deney düzeneğinin şematiği



Test bölgesinde bulunan mikrokanallara ısıtıcı kartuşlar yardımıyla sabit ısı akısı uygulanmıştır. Test bölgesinde mikrokanallı ısı alıcı dışında, ısıtıcı elemanlar, termoelemanlar, çelik kasa ve plexiglass malzemeler bulunmaktadır. Termoelemanların oluşturduğu gerilim ve akım değerleri bilgisayara bağlı olan veri kazanç ve kontrol kartı ile sıcaklık verilerine dönüştürülmüş ve kaydedilmiştir. Veri okuma ve örnekleme için Visidaq isimli yazılım kullanılmıştır. Şekil 2’de test bölgesinde kullanılan mikrokanal test modülünün detayları sunulmuştur. Mikrokanal test modülü; mikrokanal, ısıtıcı ve plexiglass levhalardan oluşmaktadır. Mikrokanallı ısı alıcı plexiglass levhalar

içerisine alınarak modül haline getirilmiştir (Şekil 2). Arasına sızdırmazlık ve termal yalıtım görevi üstlenen contalar yerleştirilen plexiglass levhalar paslanmaz çelik malzemeden imal edilen kasa içerisine yerleştirilmiştir. Sıkıştırma elemanları yardımıyla parçaların birbirine alttan, yanlardan ve üstten sıkı bir biçimde bağlanmaları sağlanmıştır. Test bölgesinin modül halinde oluşturulması farklı geometrideki mikrokanallı ısı alıcının değiştirilebilmesine olanak sağlamaktadır. Test bölgesinde kullanılmak üzere kanal yüksekliği 1mm ve genişliği  $300\mu\text{m}$  olan dikdörtgen kesitli çoklu mikrokanallı ısı alıcı alüminyum malzemeden imal ettirilmiştir (Şekil 2, Detay A).



Şekil 2. Mikrokanal test modülü ve mikrokanal detayları

Test modülünü üst kısımlarından giriş ve çıkış haznesinde akışkan giriş ve çıkış sıcaklıklarını ölçmek için iki adet T-tipi ısı çift, benzer şekilde giriş ve çıkış arasındaki diferansiyel basıncı ölçmek için iki adet basınç prizi yerleştirilmiştir. Ayrıca, alt yüzey sıcaklıklarını ölçmek için alüminyum bloğa yüzey sıcaklık okumalarında kullanılan termo elemanlar için 9 adet delik açılmıştır. Mikrokanal alt cidarına sabit ısı akısı uygulayabilmek için her biri 6 mm çapında, 100 Watt gücünde ve 45 mm uzunluğunda 2 adet ısıtıcı kartuş rezistans alüminyum blok içerisine yerleştirilmiştir. Deneyler önce saf su ile sonra farklı hacimsel oranlardaki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO ferroakışkanları ile yapılmıştır. Sisteme güç vermeden önce akışkan besleme tankına doldurularak, pompa çalıştırılmış ve istenilen

en yüksek Reynolds sayısı değerine ulaşıldıktan sonra sisteme ısı enerjisi verilmiştir. Verilen ısı miktarı güç kaynağı yardımıyla belirlenmiştir. Bilgisayarda karttan alınan sıcaklık değerleri takip edilerek sistemin kararlı hale gelmesi beklenmiştir. Sistem kararlı hale ulaştıktan sonra veriler kaydedilerek, akış şartları bir alt debi değerine ayarlanmış ve son debi değerine kadar deneyler tekrarlanmıştır.

### Deneysel Materyal ve Nanoakışkanın Hazırlanması

Nanoakışkan nano boyuttaki partiküllerin temel akışkan içerisine süspansiyon edilerek oluşturulan katı-sıvı karışımıdır. Bu karışımın nanoakışkan olarak tanımlanabilmesi için içerisinde topaklanmanın



ve zamanla çökelmenin olmaması gerekir. Ayrıca, hazırlanan katı-sıvı karışımda kullanılan partiküller temelakışkanınkimyasalözelliklerini değiştirmemelidir. Nanoakışkanın hazırlama metodolojisi özetle; nano partiküllerin temel akışkan içerisine süspansiyonun istenilen hacimsel oranlarda hazırlanan süspansiyonun kararlı hale getirilmesi, ultrasonik titreşime maruz bırakılması ve hazırlanan nanoakışkanın termal

özelliklerinin belirlenmesinden oluşmaktadır. Nanoakışkanların hazırlanması için öncelikle her bir partikül hacimsel oran için süspansiyon edilmesi gereken nanopartikül kütlelerinin belirlenmesi gerekir. Aşağıdaki formüller toplam akışkan hacmi içindeki nanopartikülün kütlelerini belirlemek için kullanılmıştır (Şahin et al., 2013; Manay and Şahin, 2016; Manay and Şahin, 2017).

$$C_v = \frac{\rho_n - \rho_l}{\rho_p - \rho_l} \quad (1)$$

Eşitlik 1'den bulunur ve Eşitlik 2'de yerine yazılarak,

$$\rho_n = \frac{m_n}{V_n} \quad (2)$$

$m_n$  hesaplanır.

$$C_m = C_v \frac{\rho_p}{\rho_n} \quad (3)$$

Eşitlik 3'ten  $C_m$  hesaplanır ve

$$m_p = C_m \cdot m_n \quad (4)$$

Eşitlik 4'te yerine yazılarak  $m_p$  hesaplanır.

$$m_{su} = m_n - m_p \quad (5)$$

$$\rho_{su} = \frac{m_{su}}{V_{su}} \quad (6)$$

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \quad (7)$$

5 ve 6 numaralı eşitliklerden suyun hacmi, 7 numaralı eşitlikten ise partikülün hacmi hesaplanır. Nanoakışkan hazırlanırken iki adım metodu

kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda  $Fe_2O_3$ , NiO nanopartikülleri için süspansiyona katılan miktarlar Çizelge 1'de verilmiştir.

$$k_e = \frac{1}{4} [(3\phi - 1)k_p + (2 - 3\phi)k_l] + \frac{k_l}{4} \sqrt{\Delta} \quad (8)$$

$$\Delta = [(3\phi - 1)^2 (k_p / k_l)^2 + (2 - 3\phi)^2 + 2(2 + 9\phi - 9\phi^2)(k_p / k_l)] \quad (9)$$

$$k_e = k_l [1 + 2.25\phi + 2.27\phi^2] \quad (10)$$

**Çizelge 1.** Farklı nanoakışkan hacimsel oranları için hesaplanan kütleler

Hacimsel Oran (%)	$\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{NiO}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{su}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{nanoakışkan}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$V_{\text{nanoakışkan}}$ (mL)	$m_{\text{nanoakışkan}}$ (g)	$C_m$	$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{NiO}}$ (g)
0.0025	5368	989.7	1000.645	100	100.0645	0.013411	1.3421
0.005	5368	989.7	1011.592	100	101.1591	0.026532	2.6842

### Termofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

Nanoakışkanın yoğunluğu ( $\rho_{n,f}$ ) hassas terazi yardımıyla belli bir hacminin ağırlığının belirlenmesiyle elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan  $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{NiO}$  nanopartiküller nano toz halinde SIGMA-ALDRICH firmasından tedarik edilmiştir. Nanoakışkanların termal iletkenlik ölçümleri Linseis firmasına ait THB ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçülen ısı iletkenlikler literatürde yaygın olarak kullanılan Bruggeman (Eşitlik 8) ve Lu-Lin (Eşitlik

10) ısı iletkenlik modelleriyle karşılaştırılmıştır. Deneysel ölçümler ve modellerden elde edilen ısı iletkenlik sonuçları Şekil 3a'da sunulmuştur. Şekil 3a'dan görüldüğü üzere deneysel olarak ölçülen termal iletkenlik değerleri literatürde aynı sıcaklık aralığında çalışılmış Aytuğ (2018) sonuçları ile, Bruggeman ve Lu-Lin modelleriyle karşılaştırılmıştır. Sentezlenen Ferroakışkanların ısı iletkenlik değerlerinin modellerden ve oksit nanoakışkanların ısı iletkenlik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

$$\mu_{n,f} = (1 + 7.5\phi + 123\phi^2)\mu_w \quad (11)$$

$$\mu_{n,f} = \frac{1}{(1-\phi)^{2.5}}\mu_w \quad (12)$$

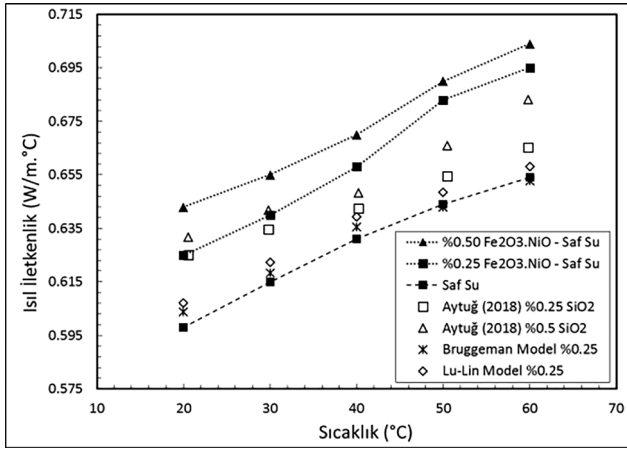
$$\rho C_p = (1 - \phi) \rho_l C_{Pl} + \phi \rho_p C_{Pp} \quad (13)$$

Ayrıca,  $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{NiO}$ -su nanoakışkanının ısı iletkenlik değerleri saf suyun ısı iletkenlik değerleriyle de karşılaştırılmıştır. Nano boyuttaki  $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{NiO}$  partiküllerin saf su içerisine süspansiyon edilmesi ısı iletkenlikte önemli ölçüde artışa neden olmuştur. Artan hacimsel oran ısı iletkenliği artırmıştır. %0.25  $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{NiO}$ -su nanoakışkanının ısı iletkenliği Aytuğ (2018)'in %0.25'lik  $\text{SiO}_2$ -su nanoakışkanından %4.3, %0.5'lik hacimsel oranda ise %1.7 daha yüksektir. Temel akışkan içerisine süspansiyon edilen nano partiküller akışkan içerisinde rastlantısal hareketler

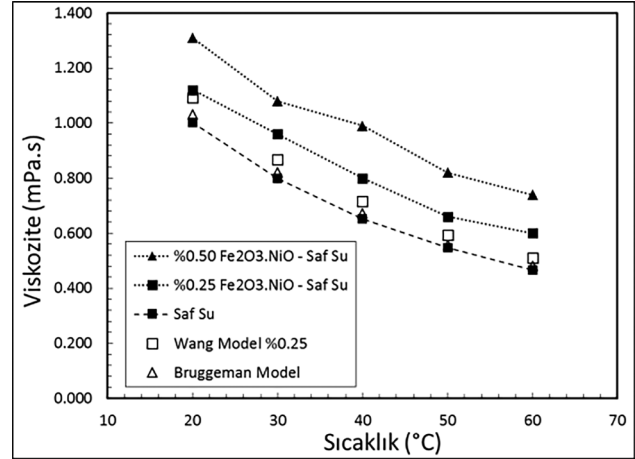
(Brownian hareketi) yaparak ısı iletkenliğinin artmasına neden olurlar. Ayrıca, partiküller ile akışkan arasında meydana gelen sıvı katmanlaşması da ısı iletkenliğinin temel akışkana göre artmasına neden olmaktadır. Ferrit tabanlı nano partiküllerin ısı iletkenliğinin  $\text{SiO}_2$  nano partiküllerinden daha yüksek olması aynı partikül hacimsel oranda Aytuğ (2018) sonuçlarından daha yüksek değerler elde edilmesini sağlamıştır. Hazırlanan nanoakışkanların viskozite ölçümleri A&D marka SV-10 model vibroviskozimetre ile gerçekleştirilmiştir. Nanoakışkanların viskozite ölçüm

sonuçları Wang (Eşitlik 11) ve Brinkmann (Eşitlik 12) korelasyonları ile karşılaştırılmıştır. Şekil 3b'den görüldüğü üzere viskozite değerleri partikül hacimsel konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Aynı kayma

gerilmesi değerinde, artan partikül hacimsel oran ile deformasyon hızı azalmakta ve bu durum görünür viskozitenin artmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla artan partikül hacimsel oran ile viskozite artmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 3. (a) Isıl iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi ve literatürle karşılaştırılması, (b) Viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi ve literatürle karşılaştırılması

Özgül ısının hesaplanması için literatürde sıklıkla kullanılan özgül ısı modeli kullanılmıştır (Şahin et al., 2013, Manay and Şahin, 2016, Manay and Şahin, 2017). Eşitlik 13'de  $C_{pl}$  temel akışkanın,  $C_{pp}$  ise nanopartikülün özgül ısısıdır.

$$Q = VI \quad (14)$$

Eşitlik 15'de  $A_s$  ısı transferi yüzey alanı,  $Q$  ısı gücü göstermektedir. Ortalama ısı taşınım katsayısı Eşitlik 15 ile hesap edilir.

$$h = \frac{Q}{A_s (T_s - ((T_g + T_c)/2))} \quad (15)$$

Nusselt sayısı Eş. 16 ile hesaplanır.

$$Nu = \frac{hD_h}{k} \quad (16)$$

Reynolds sayısı Eş. 17 kullanılarak hesaplanır.

$$Re = \frac{\rho U D_h}{\mu} \quad (17)$$

Dikdörtgen mikrokanallardaki sürtünme faktörü Eşitlik 18 ile hesaplanabilir. Eşitlik 18'deki  $D_h$  mikrokanalın hidrolik çapı,  $L$  tam gelişme uzunluğu,

$$f = \frac{\tau}{\frac{1}{2}\rho U^2} = \frac{\Delta P}{2\rho U^2} D_h/L \quad (18)$$

Tam gelişmiş basınç düşümünü tayin etmek için sadece uzunlukları farklı olan ancak diğer parametreleri tamamen aynı olan iki adet kanal kullanılmaktadır. Uzun mikrokanala ait parametreler  $u$  ile kısa mikrokanala ait parametreler  $k$  ile gösterilmiştir. İki mikrokanalda kanal boyunca meydana gelen toplam basınç düşümleri

$$\Delta P_{ölç} = P_{gir} - P_{çık} \quad (19)$$

$$\Delta P_{kayıp} = \Delta P_{gir} + \Delta P_{hid} + \Delta P_{çık} \quad (20)$$

Tam gelişmiş uzunluk boyunca basınç kaybı Eşitlik 21 ile hesap edilir.

$$\Delta P = \Delta P_{ölç,u} - \Delta P_{ölç,k} \quad (21)$$

Eşitlik 21'de uzun ile kısa kanalın toplam basınç düşümlerinin farkının alınmasıyla giriş-çıkış haznelerindeki basınç kaybı ve hidrodinamik gelişme uzunluğu boyunca

$\rho$  nanoakışkanın yoğunluğu ve  $V$  de nanoakışkanın ortalama hızıdır.

sırasıyla  $\Delta P_{ölç,u}$  ve  $\Delta P_{ölç,k}$  ile gösterilmekte ve Eşitlik 19 ile bulunmaktadır. Mikrokanal test modülünde meydana gelen kayıplar Eşitlik 20 ile de gösterildiği gibi kanal giriş-çıkış haznelerinde ve gelişme uzunluğu boyunca meydana gelen basınç kaybıdır.

meydana gelen basınç kayıpları elimine edilmiş olur. Böylece, tam gelişmiş uzunluk boyunca meydana gelen basınç düşümü hesap edilmiş olur.

### Belirsizlik Analizi

Deneysel çalışmalarda hatanın belirlenmesi oldukça önemlidir. Literatürde deneysel sonuçların hata analizi için hassas bir yöntem Kline and McClinton (1953) tarafından önerilmiştir. İlgili eşitlikler

kullanılarak elde edilen belirsizlik analiz değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere en yüksek belirsizlik %5.11 ile sürtünme faktörü için elde edilmiştir. Sürtünme faktöründe en önemli bağımsız değişken ise debidir.

Çizelge 2. Belirsizlik analizi

Parametre	Re	Nu	f
Belirsizlik (%)	3.69	4.12	5.11

## BULGULAR VE TARTIŞMA

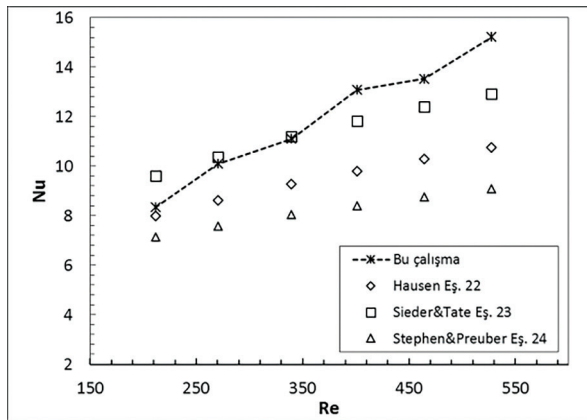
Kullanılan mikrokanallı ısı alıcı sistemin doğrulaması için literatürde iyi bilinen modellerle karşılaştırma yapılmıştır. Mikrokanallarda saf su kullanılması durumunda sonuçlar Nusselt sayısı ve sürtünme faktörü açısından incelenmiştir. Reynolds sayısının 150 ile 550 arasında olduğu çalışmada ısı transferi sonuçları Hausen (Eşitlik 22), Sieder&Tate (Eşitlik 23) ve Stephan&Preuber (Eşitlik 24) korelasyonları ile karşılaştırılmıştır. Eşitlik 22 ile verilen Hausen korelasyonu laminar akışta, sabit ısı akısı sınır şartında ve termal olarak gelişen akışlar için

$$Nu = 3.66 + \frac{0.19(RePrD/L)^{0.8}}{1 + 0.117(RePrD/L)^{0.467}} \quad (22)$$

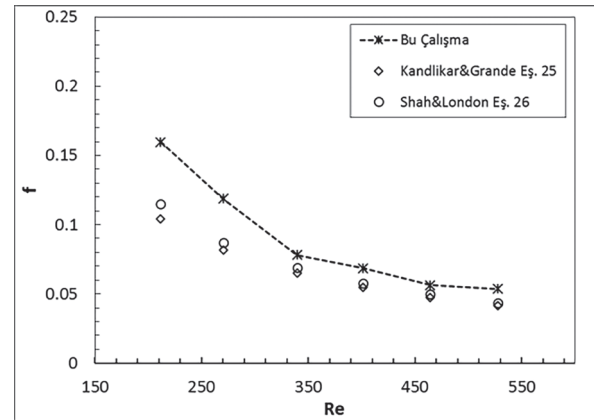
$$Nu = 1.86(RePrD/L)^{1/3} \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (23)$$

$$Nu = 4.364 + \frac{0.086(RePrD/L)^{1.33}}{1 + 0.1Pr(ReD/L)^{0.83}} \quad (24)$$

kullanılmaktadır. Sieder&Tate (Eşitlik 23) korelasyonu Reynolds sayısının 2200'den küçük olduğu hem termal olarak gelişen hem de hidrodinamik olarak gelişen akışlar için kullanılmaktadır. Stephan&Preuber eşitliği de Sieder&Tate gibi hem termal olarak hem de hidrodinamik olarak gelişen akışlar için kullanılmaktadır ve Prandtl sayısının 0.7 ile 7 arasındaki değerleri için geçerlidir. Shah and London korelasyonu termal olarak gelişen akışta ve sabit duvar ısı akısı şartlarında geçerlidir. Şekil 4a incelendiğinde mikrokanalda saf su ile elde edilen deneysel sonuçların modellerle uyum sağladığı görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4. (a) Nusselt sayısının literatürdeki modellerle karşılaştırılması,

(b) Sürtünme faktörünün literatürdeki modellerle karşılaştırılması

Şekil 4b'de saf suya ait sürtünme faktörüne ait deneysel sonuçların literatürdeki mevcut korelasyonlar ile karşılaştırılması yer almaktadır. Deneysel sonuçlar Kandlikar ve Grande (Eşitlik 25) ve Shah and London

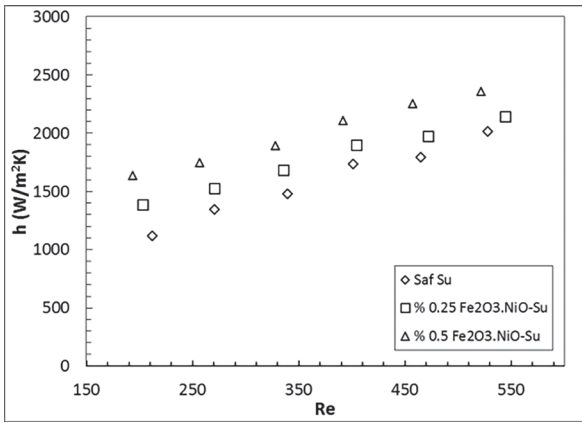
(Eşitlik 26) korelasyonları ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde saf suya ait deneysel sürtünme faktörü sonuçlarının Eşitlik 25 ve 26 ile elde edilen verilerle iyi bir uyumun olduğu görülmektedir.

$$f = (96/\text{Re})(1 - (3.5553\alpha) + (1.9476\alpha^2) - (1.7012\alpha^3) + (0.9564\alpha^4) - (0.2537\alpha^5)) \quad (25)$$

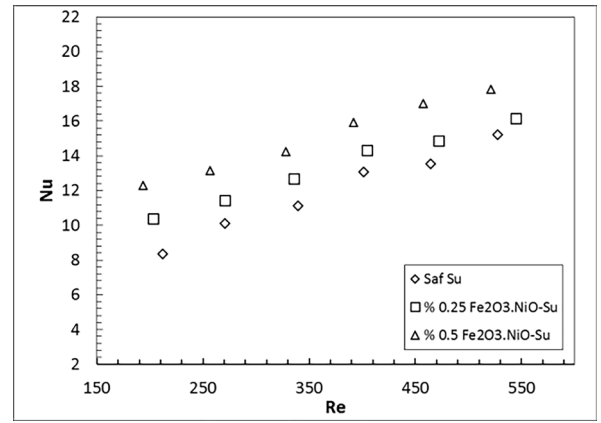
$$f = (22.03/\text{Re}) \left( \frac{\mu_f}{\mu_w} \right)^{0.58} \quad (26)$$

Şekil 5a'da hem saf ve su-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.NiO nanoakışkanlarının ısı taşınım katsayısının Reynolds sayısı ile değişimleri sunulmuştur. Akış alanına nano boyutta manyetik partiküllerin eklenmesi ısı transferinde ciddi miktarda artışa yol açmıştır. Isı transferi artan partikül hacimsel konsantrasyonu ile artmaktadır. Saf suya göre minimum % 8.6, maksimum % 31.6 oranında artış sağlanmıştır. Partikül hacimsel konsantrasyonunun %0.25'den %0.5'e kadar artırılması %12.5 ile %20.1 arasında artış sağlanmıştır. Şekil 5b'de Nusselt

sayının Reynolds sayısı ile değişimi verilmektedir. Isı taşınım katsayısınıninkine benzer bir davranış Nusselt sayısında da görülmektedir. En yüksek Nusselt sayısı %0.5 hacimsel oranda su-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.NiO nanoakışkanının kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Nano boyuttaki partiküllerin eklenmesi ile sağlanan ısı iletkenlikteki artış nedeniyle viskoz alt tabaka içerisinde moleküler hareket ile meydana gelen ısı transferi artmaktadır. Bu durum artan partikül hacimsel oran ile ısı transferinin artmasına neden olmaktadır.

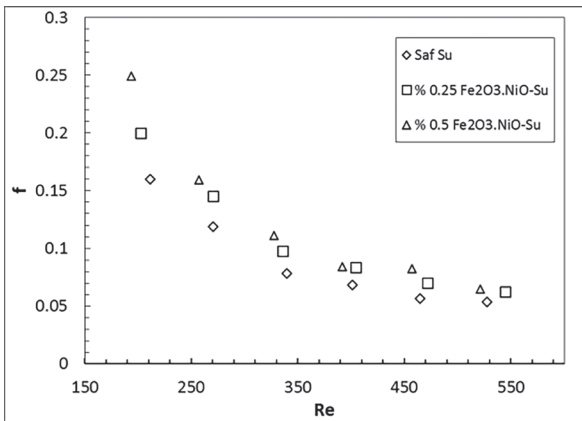


(a)

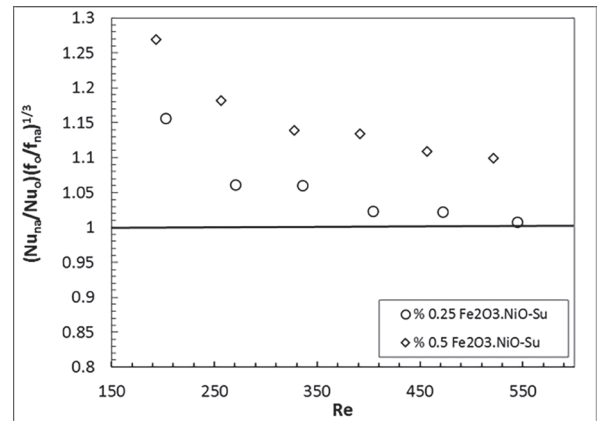


(b)

Şekil 5. (a) Farklı hacimsel konsantrasyonlarda ısı taşınım katsayısının Reynolds sayısı ile değişimi, (b) Farklı hacimsel konsantrasyonlarda Nusselt sayısının Reynolds sayısı ile değişimi



(a)



(b)

Şekil 6. Farklı hacimsel konsantrasyonlarda sürtünme faktörünün Reynolds sayısı ile değişimi, (b) Toplam ısı transferi iyileştirmesinin Reynolds sayısı ile değişimi



Sürtünme faktörünün Reynolds sayısı ile değişimleri Şekil 6a'da sunulmuştur. Reynolds sayısı arttıkça sürtünme faktörü azalmaktadır. Nano boyuttaki ( $d < 50\text{nm}$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{NiO}$  partiküllerinin akış alanına eklenmesiyle sürtünme faktöründe en yüksek değer %0.5 hacimsel konsantrasyonlarında görülmektedir. Temel akışkan olarak seçilen saf su içerisine katılan nano partiküller saf suya göre sürtünme faktöründe en az %16.4, en çok % 36.1 artış meydana getirmiştir. Artan hacimsel oranla birlikte artan viskozite sürtünme faktörünün saf suyunkine göre daha yüksek olmasına neden olmuştur. Isı transferi iyileştirme çalışmalarında incelenen her bir durumun ısı transferinde meydana getirdiği artışa karşılık basınç düşümünü ne kadar artırdığının bilinmesi gerekir. Böylece incelenen durumların toplamda ısı transferi açısından fayda sağlayıp sağlamadığı anlaşılabilir. Şekil 6b'de toplam ısı transferi iyileştirmesinin Reynolds sayısı ile değişimleri sunulmuştur. Grafikler incelendiğinde bütün durumlar için ısı transferi iyileştirmesinin sağlandığı görülmektedir. Bunun nedeni nanoakışkanların ısı transferindeki artışının basınç düşümündeki artışından daha baskın olmasıdır. En yüksek toplam ısı transferi iyileştirmesi %0.5'lik  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{NiO}$ -su nanoakışkanının kullanıldığı durumlarda elde edilmiştir. Partikül hacimsel konsantrasyonunun %0.25'ten %0.5'e artırılması

toplam ısı transferi iyileştirmesinde en az %6.8, en çok %8.9 oranında artışa neden olmuştur.

## SONUÇ

Bu çalışmada, ferrit tabanlı ferroakışkanların dikdörtgen kesitli çoklu mikrokanallarda laminar akışta zorlanmış taşınım ile ısı transferi ve basınç düşümü karakteristikleri deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen önemli çıkarımlar aşağıda sunulmuştur.

Isı transferi artan partikül hacimsel konsantrasyonu ile artmıştır. Saf suya göre minimum % 8.6, maksimum % 31.6 oranında artış sağlanmıştır. Temel akışkan olarak seçilen saf su içerisine katılan nano partiküller saf suya göre sürtünme faktöründe en az %16.4, en çok % 36.1 artış meydana getirmiştir. Artan hacimsel oranla birlikte artan viskozite sürtünme faktörünün saf suyunkine göre daha yüksek olmasına neden olmuştur. En yüksek toplam ısı transferi iyileştirmesi %0.5'lik  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{NiO}$ -su nanoakışkanının kullanıldığı durumlarda elde edilmiştir. Partikül hacimsel konsantrasyonunun %0.25'ten %0.5'e artırılması toplam ısı transferi iyileştirmesinde en az %6.8, en çok %8.9 oranında artışa neden olmuştur.

## KAYNAKLAR

- Avsec J, Vırtic P, Naterer G, 2011. Nanofluid and ferrofluid slip flow in rectangular and circular microchannels and minichannels. *Przeglad Elektrotechniczny*, 87 (3): 5-8.
- Canay A, 2007. Mikrokanallarda ısı transferi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 122s.
- Dilek EF, 2008. Nanoakışkanların hazırlaması ve ısı iletkenliklerinin belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s.
- Gui NGJ, Stanley C, Nguyen NT, Rosengarten G, 2018. Ferrofluids for heat transfer enhancement under an external magnetic field. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 123: 110-121.
- Gunnasegaran P, Mohammed HA, Shuaib NH, Saidur R, 2010. The effect of geometrical parameters on heat transfer characteristics of microchannels heat sink with different shapes. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37: 1078-1086.
- Jang SP, Choi SUS, 2006. Cooling performance of a microchannel heat sink with nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 26: 2457-2463.
- Jung JY, Oh HS, Kwak HY, 2009. Forced convective heat transfer of nanofluids in microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52: 466-472.
- Kline SJ, McClintock FA, 1953. Describing uncertainties in single-sample experiments. *Mechanical Engineering*, 75(1):3-8.
- Kurtoğlu E, Kaya A, Gözüaçık D, Acar HFY, Koşar A, 2014. Experimental Study on Convective Heat Transfer Performance of Iron Oxide Based Ferrofluids in Microtubes. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 6 (3):1-7.
- Lee J, Mudawar I, 2007. Assessment of the effectiveness of nanofluids for single-phase and two-phase heat transfer in micro-channels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50: 452-463.
- Lee PS, Garimella SV, Liu D, 2005. Investigation of heat transfer in rectangular microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48: 1688-1704.
- Manay E, 2012. Mikrokanallarda nanoakışkanların kullanımı. *Mühendis ve Makine*, 53 (627): 38-42.
- Manay E, 2014. Mikrokanallarda nanoakışkanların ısı transferi ve basınç düşümü karakteristiklerinin araştırılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 142s.
- Manay E, Sahin B, Gelis K, Yılmaz M, 2012. Thermal Performance Analysis of Nanofluids in Microchannel Heat Sinks. *WASET*, 67: 100-105.
- Manay E, Sahin B, 2016. The effect of microchannel height on performance of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 95: 307-320.

- Manay E, Sahin B, 2017. Heat Transfer and Pressure Drop of Nanofluids in a Microchannel Heat Sink. *Heat Transfer Engineering*, 38(5): 510-522.
- Mohammadpourfard M, 2012. Numerical Study of Ferrofluid Flow and Heat Transfer in the Presence of a Non-uniform Magnetic Field in Rectangular Microchannels. *Heat Transfer—Asian Research*, 41 (4): 302-317.
- Mohammed HA, Bhaskaran G, Shuaib NH, Abu-Mulaweh HI, 2011. Influence of nanofluids on parallel flow square microchannel heat exchanger performance. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38(1): 1-9.
- Owhaib W, Palm B, 2004. Experimental investigation of single-phase convective heat transfer in circular microchannels. *Experimental thermal and fluid science*, 28: 105-110.
- Özer A, 2018. Çoklu mikrokanallarda nanoakışkanların karma taşımın ısı performanslarının incelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 141s.
- Sengupta A, Ghoshdastidar PS, 2017. Heat Transfer Enhancement in Ferrofluids Flow in Micro and Macro Parallel Plate Channels: A Comparative Numerical Study. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 10 (2):1-9.
- Şahin B, Comaklı K, Comaklı O, Yılmaz M, 2006. Nanoakışkanlarla ısı transferinin iyileştirilmesi. *Mühendis ve Makina*, 47(559): 29-34.
- Şahin B, Gedik GG, Manay E, Karagoz S, 2013. Experimental investigation of heat transfer and pressure drop characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-water nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 50: 21-28.
- Xuan Y, Li Q, Ye M, 2007. Investigations of convective heat transfer in ferrofluid microflows using lattice-Boltzmann approach. *International Journal of Thermal Sciences*, 46: 105–111.

## A numerical investigation on vibration analysis of fiber reinforced and truncated conical hollow shells with different fiber orientations

Mehmet BULUT<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Truncated conical shells have been extensively used in a wide range of engineering applications due to their special geometric shapes, and their vibration properties have been interested by many researchers in recent years. In this study, vibration analysis of truncated conical hollow shells constructed from the fiber reinforced carbon/epoxy composites was investigated for different fiber orientation angles ( $[0^\circ/90^\circ]$ ,  $[15^\circ/75^\circ]$ ,  $[30^\circ/60^\circ]$ , and  $[45^\circ/45^\circ]$ ). Finite element analysis (FEA) was performed by using ABAQUS software for prediction of natural frequencies and mode shapes within the extended frequency range. Natural frequency values were determined for constant semi-vertex angle of the conical structure ( $45^\circ$ ), and boundary conditions of clamped-clamped (C-C), simply supported-simply supported (S-S) and clamped-free (C-F). It is concluded that natural frequency has been significantly affected by boundary conditions while it has been little effected by fiber orientation angle those effecting on mode shapes associated with natural frequencies.

**Keywords:** Conical hollow shells, FEA, carbon fiber, fiber orientation angle, natural frequency



<sup>1</sup> Mehmet BULUT (0000-0002-0705-6555), Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Hakkari, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehmet BULUT, mehmetbulut@hakkari.edu.tr

## INTRODUCTION

Fiber reinforced composites are extensively used in various engineering applications such as aircrafts, automobiles and marine ships because of their high strength and stiffness to weight ratio compared with other materials. The increasing usage of composite shells has initiated high interest in developing various mathematical models and computational methods to analyze their dynamic characteristics (Xiang et al., 2014), providing high mechanical and dynamic properties such as higher specific stiffness, better damping and shock absorbing, and carrying applied loads effectively because of their curvature (Viswanathan et al., 2015). Composite shell structures can be utilized in weight sensitive applications such as space vehicles and civil roof structures (Feng-Ming et al., 2009). Hence, knowledge of the dynamic properties of truncated conical shells constructed from high performance of fibers should be investigated for controlling dynamic stability of the structural design (Lam et al., 1999). Some researchers (Chang et al., 1978; Goldberg et al., 1960; Khatri et al., 1995; Liew et al., 2005; Goldberg et al., 1992) have been reported on vibration properties of conical shells, while others investigated the vibration characteristics of the conical composite materials dealing with the variety of theoretical methods such as element-free kp-Ritz (Liew et al., 2005), Galerkin method (Lam et al., 1999; Li et al., 2000), Liapunov–Bellman theory (Fares et al., 2004), shear deformation theory based on the discrete singular convolution (Civalek Ö., 2013) and GDQ technique with trigonometric expansion (Akbari et al., 2014). Irie et al. (1984) and Irie et al. (1982) studied numerically the natural frequency and mode shapes of the conical shells for different shell thicknesses and boundary conditions by the application of elements of the transfer matrix. Guoyong et al. (2014) investigated the vibration analysis of truncated conical shells with general elastic boundary conditions by using modified Fourier series, and it is also reported the comprehensive studies the effects of elastic restraint parameters, semi-vertex angle and the ratio of length to radius. On other hand, dynamic moving load and moving mass

problems in the truncated conical shells are essential for engineering problems to predict their vibration problems (Malekzadeh P. and Daraie M., 2014). Hu and Chen (2015) studied free vibration analysis of laminated truncated conical shells subjected to axial compressive forces by using Abaqus FEA. The parameters of the boundary conditions, length of the shell, radius ratio of the shell, and the compressive load on the maximum natural frequency of first mode associated with optimal fiber orientation angle with their mode shapes were studied. Zhaoye et al. (2017) free vibration analysis of cylindrical shells with arbitrary boundary conditions, and it was reported that stiffness in the longitudinal direction has most significant effect on the natural frequencies of the shells.

To the best of the authors' knowledge considering the literature review, it is concluded that conical shell structures made of fiber reinforced composites dealing with effects of fiber orientation angles associated with natural frequency analysis with mode shapes have not been investigated adequately, and this should be studied for safety conical systems. In this study, the effects of fiber orientation angle on natural frequency and mode shapes of truncated shaped fiber reinforced carbon/epoxy composite conical hollow shells were investigated for different end conditions by using FEA by Abaqus software.

## MATERIALS AND METHODS

For the vibration analysis of conical shells, a three dimensional shell analysis has been modelled, and three boundary conditions (C-C-, S-S and C-F) were applied to the edge line of the shells. Material type of shell structures was chosen as fiber reinforced carbon/epoxy composite, and its mechanical properties were evaluated experimentally as given in Table 1. Conical shell structures were constructed as 48 layers with symmetric configurations. Four different fiber orientation angles with stacking sequences of  $[(0/90)_{24}]_S$ ,  $[(-30/60)_{24}]_S$ ,  $[(-45/45)_{24}]_S$  and  $[(-75/15)_{24}]_S$  were used for evaluation of mode shapes and vibration frequencies.

**Table 1.** Mechanical properties of carbon/epoxy composite laminates (Erkliğ et al., 2014)

Fiber type	$E_1 = E_2$ (GPa)	$E_3 = 0.6 E_1$ (GPa)	$G_{12} = G_{13} = G_{23}$ (MPa)	$\nu_{12}$	$\nu_{13} = \nu_{23} = 0.6 \nu_{12}$
Carbon/Epoxy	49.650	29.790	5000	0.100	0.060

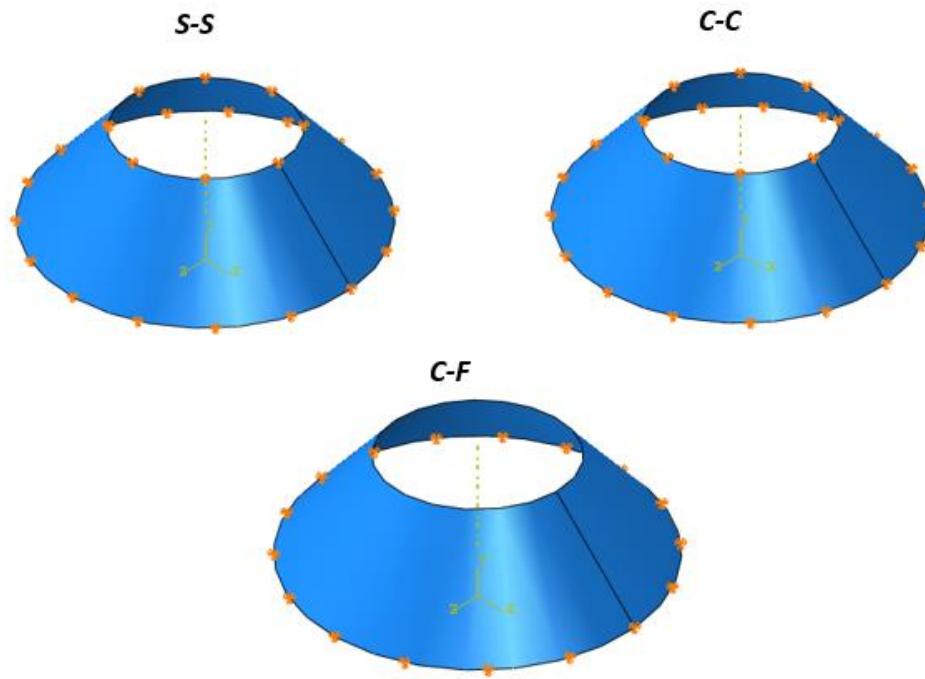


Figure 1. Boundary conditions of the conical shell

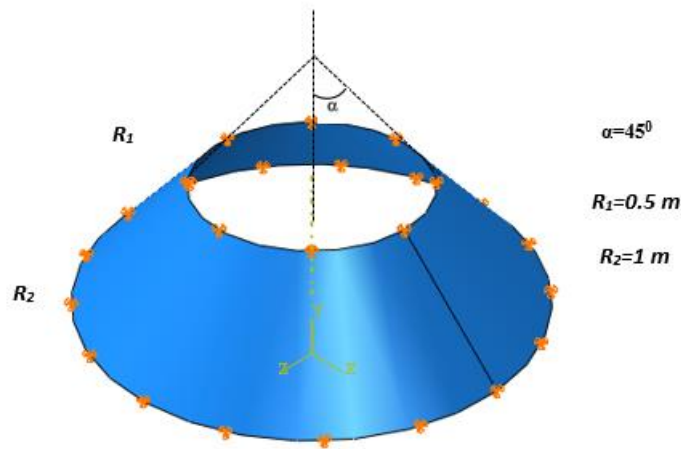


Figure 2. Geometric sizes of the conical shell

### NUMERICAL STUDIES

It is attempted in numerical studies that frequency analysis with Abaqus procedures was used to calculate the natural frequencies and the corresponding mode shapes of the conical shell system. Abaqus 6.11

software has been used for vibration analyses in the current study. While solving the natural frequencies of the system, following eigenvalue equation (Equation 1) was performed to extract natural frequencies (Abaqus User's Manuel, 2011)

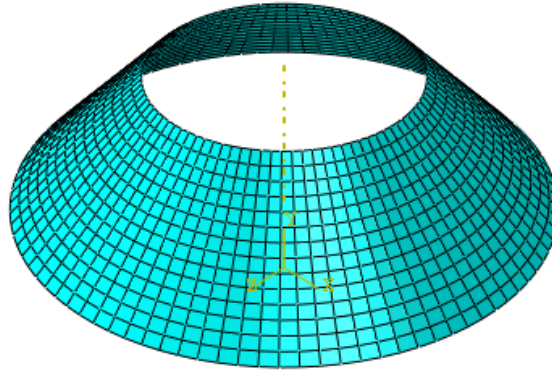
$$(-\omega^2 M^{MN} + K^{MN})\phi^N = 0 \quad (1)$$

where,  $M^{MN}$  is the mass matrix (which is symmetric and positive definite),  $K^{MN}$  is the stiffness matrix (which includes initial stiffness effects if the base state included the effects of nonlinear geometry), and  $\phi^N$  is the eigenvector (the mode of vibration); and  $M$  and  $N$  are degrees of freedom.

In Abaqus/Standard, Linear perturbation analysis was used for extraction of natural frequencies. Method of Lanczos was used for extraction of eigenvalues. Number of nodes and elements used in the

numerical analyses were 1410 and 1316, respectively. Element type of S4R was used for modelling of conical shell structure. S4R is a robust, general-purpose element that is suitable for a wide range of applications, and converges to shear flexible theory for thick shells and classical theory for thin shells.

Five first modes were extracted for different modes and boundary conditions. Figure 2 illustrates the 3D numerical model constructed in Abaqus software.



**Figure 3.** 3-D numerical modelling of conical shell for vibration analysis

## RESULTS AND DISCUSSION

### C-F Boundary condition

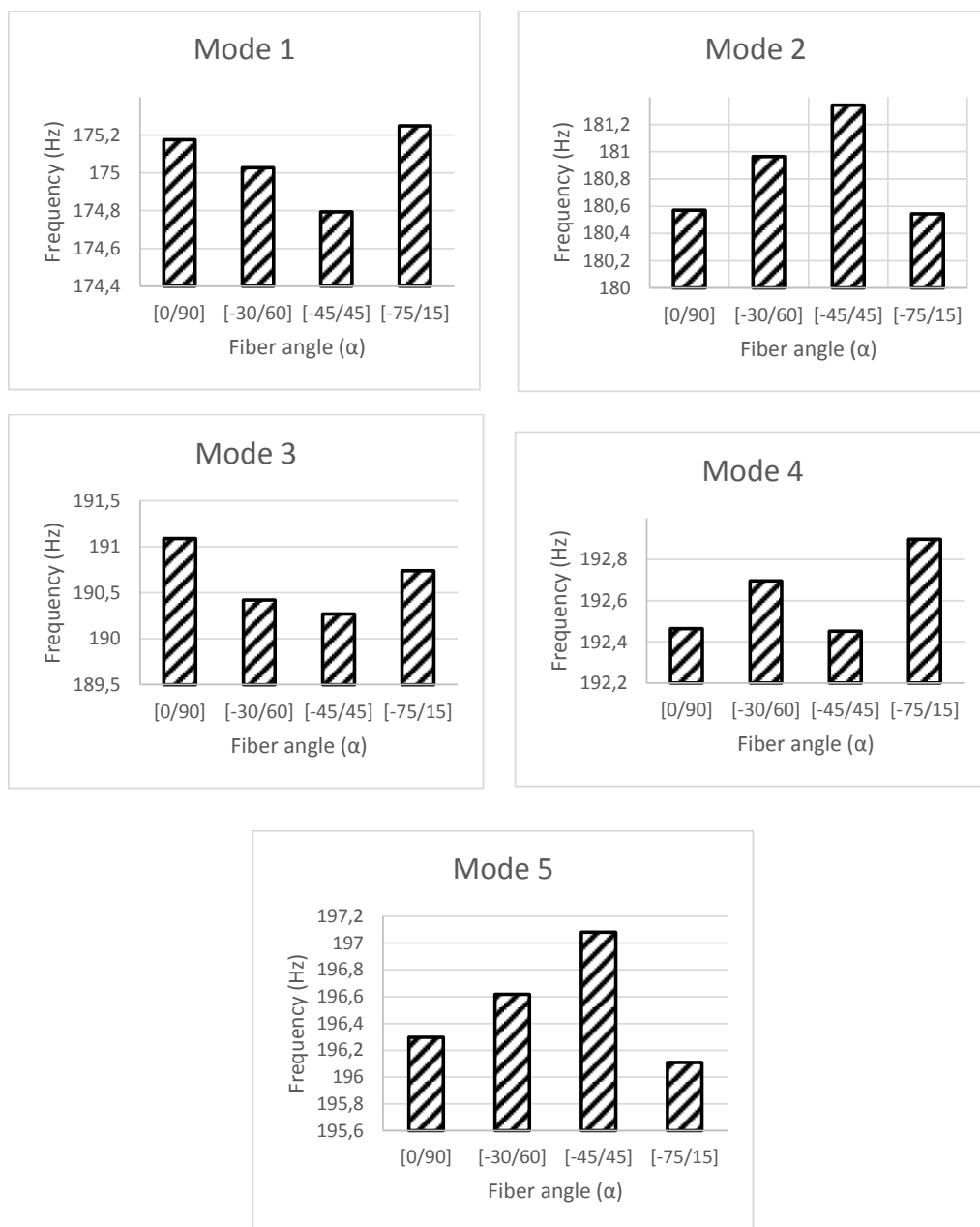
Table 2 shows the results of vibration mode frequencies for modelled conical shell structures at boundary condition of C-F, and their variations by means of fiber orientation angle was illustrated in Figure 4. It is concluded that frequency values increases with respect to vibration modes indicating a 12 % improvement, while a little variation has been observed as increasing fiber angle resulting in 0.04 % enhancement at fiber angle of [-75/15], and 0.21 % decreasing at fiber angle of [-45/45]. It is also clear from Figure 4 that optimum

frequencies were recorded as Mode 1 and mode 4 at stacking sequence of [-75/15], mode 2 and mode 5 at stacking sequence of [-75/15], and mode 3 at stacking sequence of [0/90]. When increasing mode number from 1 to 5, maximum enhancement in natural frequency was found 22.28 Hz at fiber angle of [-45/45]. This small changes of natural frequencies with respect to fiber orientation angle was attributed the size of the conical shell, implying that long size of the conical shell results in higher deviation of natural frequency changes with respect to fiber orientation angles (Hu and Chen, 2015; Viswanathan et al. 2015)



**Table 2.** Results for C-F boundary condition

Mode	Fiber angle			
	[0/90]	[-30/60]	[-45/45]	[-75/15]
1	175.1746	175.0259	174.7927	175.2485
2	180.5715	180.963	181.3398	180.5434
3	191.0892	190.4207	190.2705	190.7412
4	192.4645	192.6964	192.4525	192.8983
5	196.2973	196.6167	197.0799	196.1098



**Figure 4.** Natural frequency variations of the conical shell structure at different fiber orientation angles and C-F boundary condition

Table 3 illustrates the mode shapes associated with natural frequencies of conical shell at C-F boundary condition. It is concluded from Table 3 that location and magnitude of maximum deformation have been changed

according to mode number and fiber orientation angle significantly affect the safety and stability of the conical system (Dey and Karmakar, 2012)

**Table 3.** Mode shapes for C-F boundary condition

	[0/90]	[-30/60]	[-45/45]	[-75/75]
Mode 1				
Mode 2				
Mode 3				
Mode 4				
Mode 5				

**C-C Boundary condition**

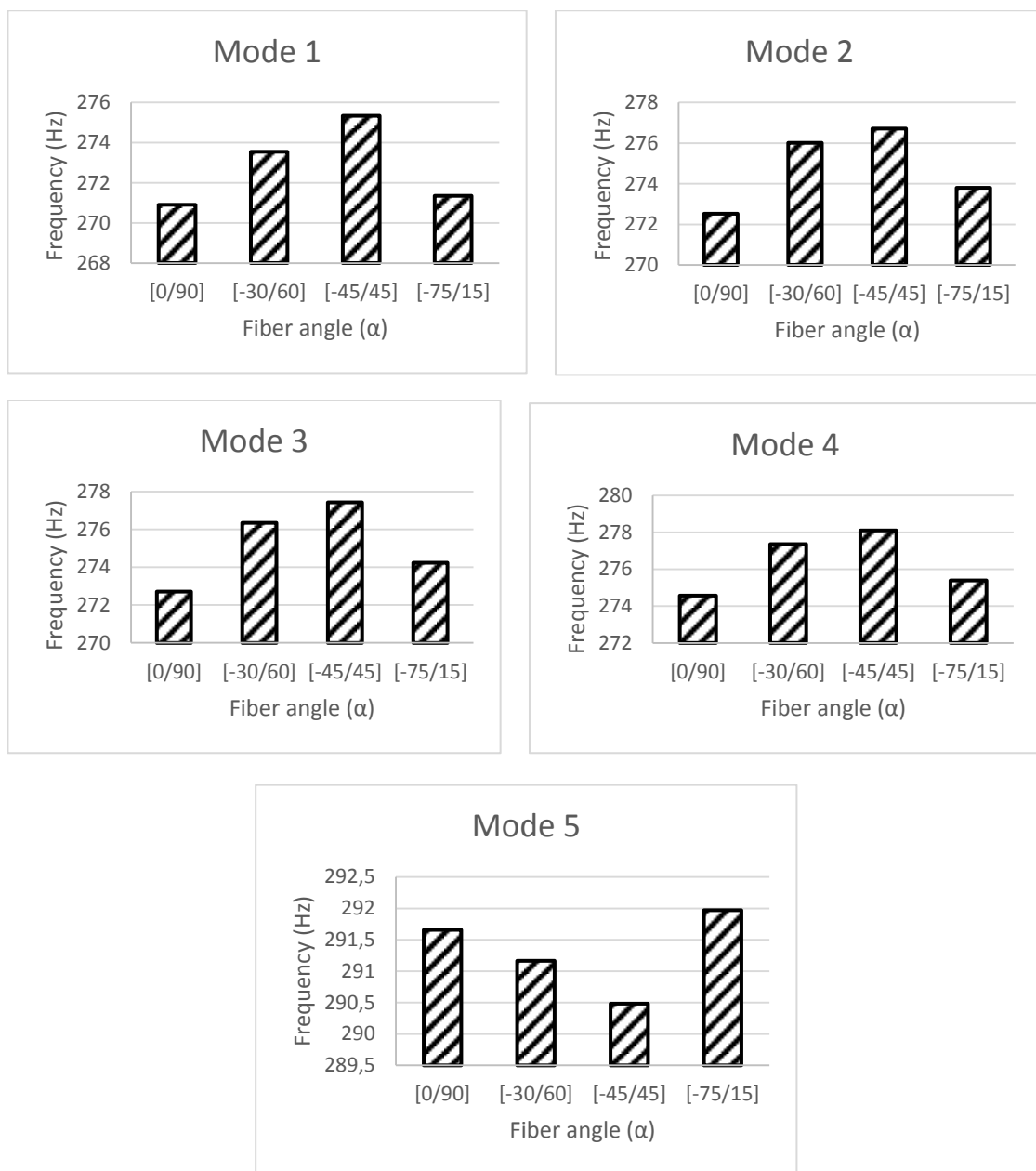
Table 2 shows the results of natural frequencies of the conical shell structure under the C-C boundary condition. For a better comparison, the influence of fiber orientation on vibration mode frequencies was also presented in Figure 5. It is remarked that vibration frequencies has been increased significantly by changing boundary condition from C-F to C-C, implying that boundary condition of C-C provides more stable and effective to resist vibration based failures compared with boundary condition of C-F. Changing the boundary condition from C-F to C-C results in a variation of the optimum working frequency value. It is also clear from Figure 5 that, conical structure exhibits an optimum

working frequency at mode numbers of 1, 2, 3, and 4. However, mode 5 reveals the optimum frequency even though its frequency is very close to mode 1.

Table 5 illustrates the mode shapes associated with natural frequencies of conical shell at C-C boundary condition. It is noted from Table 5 that fiber orientations and boundary condition results in a significant effect on modal shapes and deformations, leading to a significant effects on the safety and stability of the system. Several researchers (Viswanathan et al., 2015; Xiang et al., 2014) have reported on influence of edge conditions and geometric properties on vibration properties of conical composite shells, declaring that increasing edge constraint results in increasing of natural frequency.

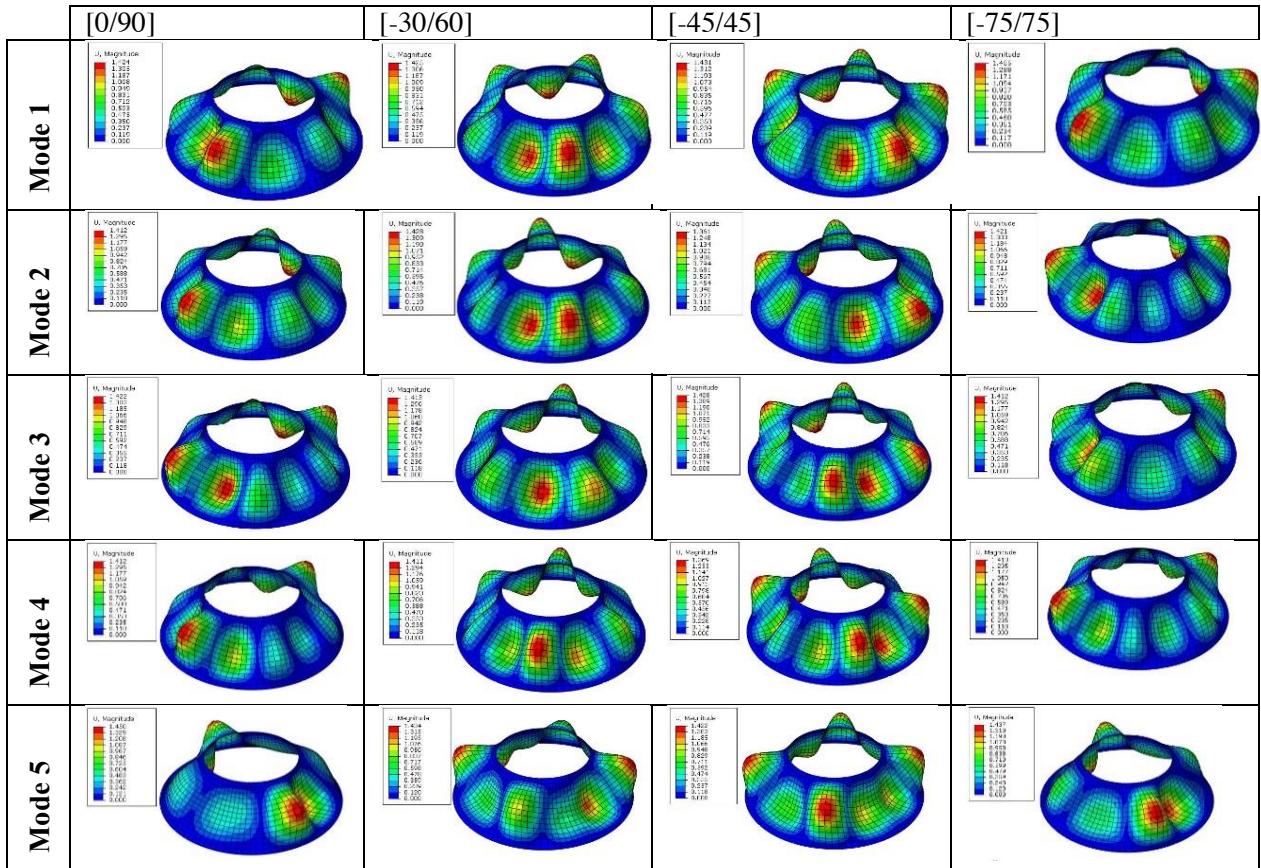
**Table 4.** Results for C-C boundary condition

Mode	Fiber angle			
	[0/90]	[-30/60]	[-45/45]	[-75/15]
1	270.9062	273.5388	275.3314	271.3456
2	272.5149	276.0063	276.705	273.8021
3	272.7148	276.3525	277.4362	274.239
4	274.5666	277.3479	278.0999	275.3881
5	291.6569	291.1653	290.4843	291.9715



**Figure 5.** Natural frequency variations of the conical shell structure at different fiber orientation angles and C-C boundary condition

**Table 5.** Mode shapes for C-C boundary condition



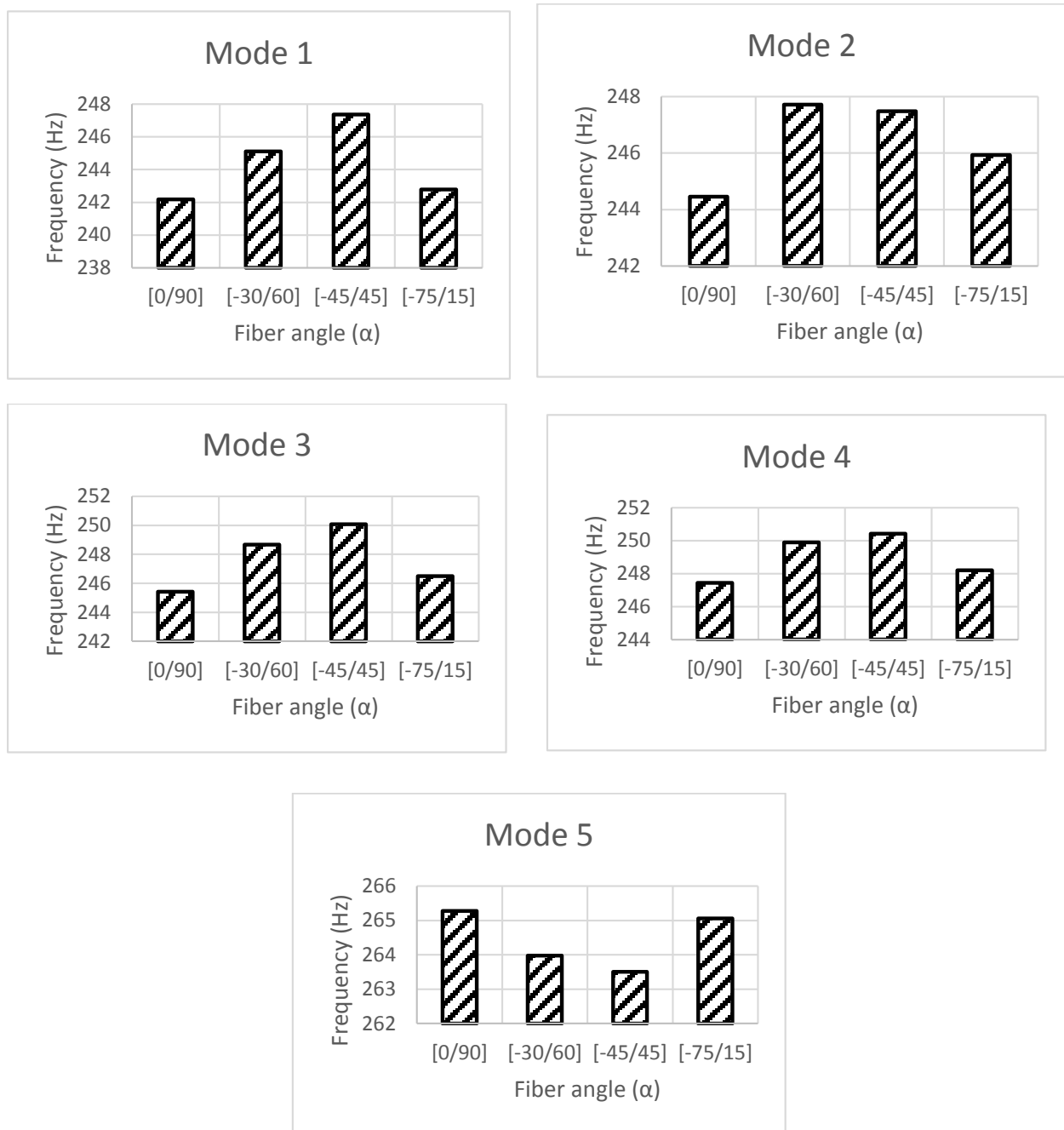
**S-S Boundary condition**

Table 6 presents the vibration mode frequencies of the conical shell structure according to fiber orientation angle under the S-S boundary condition, and their fiber orientation angle effects on natural frequency values have been comparatively shown in Figure 6. It is concluded from Table 6 and Figure 6 that optimum frequencies were recorded with stacking sequences of [-45/45] for mode 1, 3, and 4, [-30/60] for mode 2, and [0/90] for mode 1. These results imply that deformation and natural frequencies change according

to fiber orientations and boundary conditions. When mode shapes of the overall conical shell structure were compared as presented in Table 7, deformation of the shell structure was significantly affected from the boundary condition, but it was not significantly influenced by the fiber orientation effects, and this could be attributed the geometric properties of the shell structure. It is also important that fiber orientations shift the location of maximum deformations, implying that location of the failure during the resonant frequency will be changed when fiber orientation angle changes.

**Table 6.** Results for S-S boundary condition

Mode	Fiber angle			
	[0/90]	[-30/60]	[-45/45]	[-75/15]
1	242.1821	245.1031	247.367	242.7891
2	244.4475	247.7189	247.4796	245.9294
3	245.4333	248.6701	250.0816	246.4957
4	247.4257	249.8888	250.4107	248.1991
5	265.2808	263.9757	263.5093	265.0611



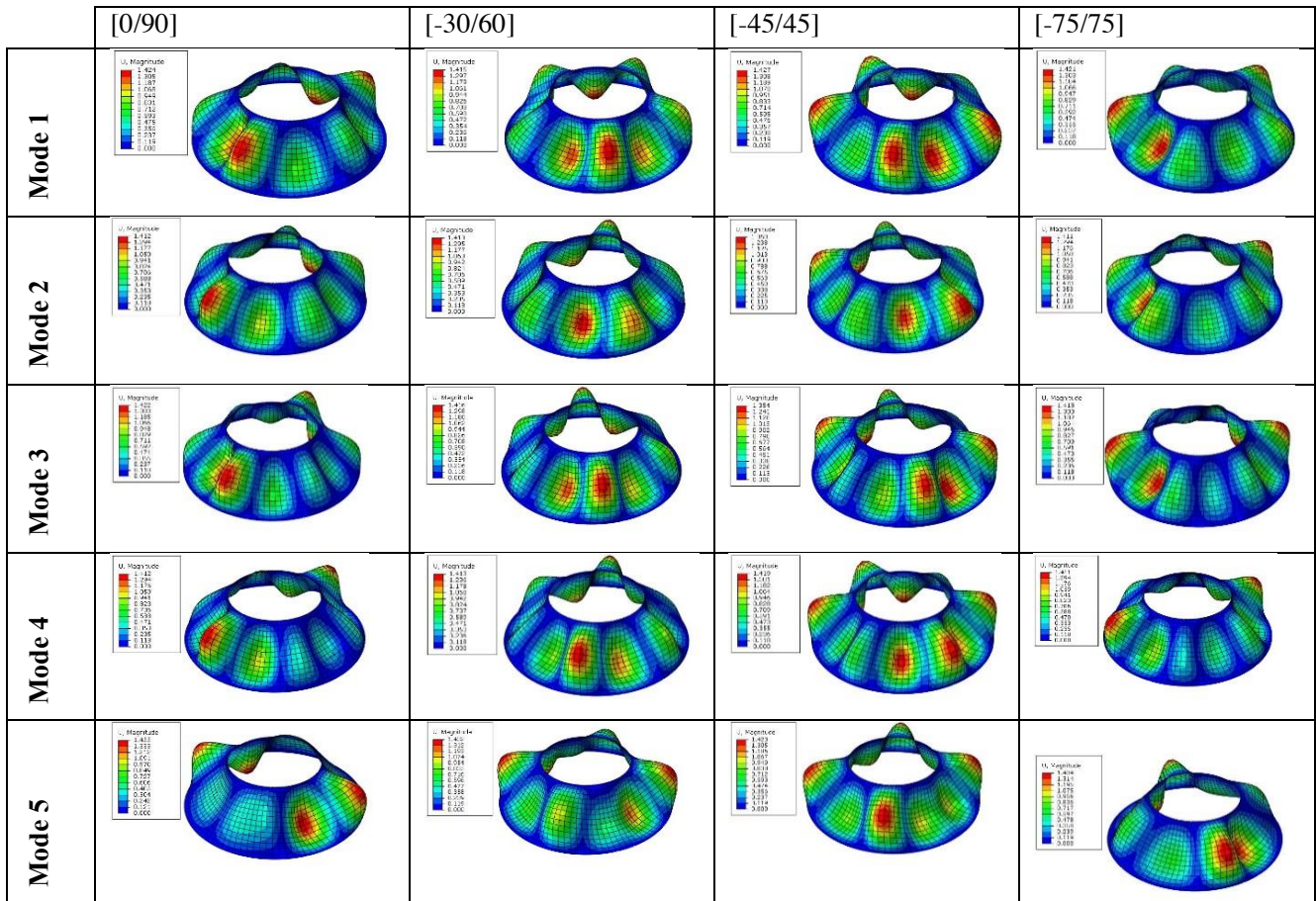
**Figure 6.** Natural frequency variations of the conical shell structure at different fiber orientation angles and S-S boundary condition

Effects of some geometrical and material parameters on the natural frequencies of composite shells were discussed by Xiang et al. (2014), and their results have shown similar trend in terms of natural frequency compared with this study when increasing mode number associated with fiber orientation

angles. In addition, Viswanathan et al. (2015) showed significant enhancement of the natural frequency by end conditions of the conical composite shells, while their fundamental frequencies were little effected by fiber orientation angles indicating similar results in the current study.



Table 7. Mode shapes for S-S boundary condition



**CONCLUSION**

In this study, a numerical investigation has been performed to study the effects of fiber orientation angle and boundary conditions on truncated conical hollow shells made of carbon/epoxy composites. Following conclusions can be drawn from this study:

Mode shapes and maximum deformations of the conical composite shells were effected by fiber orientation angle while increasing mode number from 1 to 5,

For C-F boundary condition, natural frequencies were not significantly affected by fiber orientation

angle, only resulting in 0.04 % enhancement at fiber angle of [-75/15], and 0.21 % decreasing at fiber angle of [-45/45]

Natural frequency of the conical composite shell increases as increasing edge constraint of the shell structure from boundary conditions of C-F to CC.

Finally, high deformations as a result of increasing mode number cause the local stress concentrations leading to catastrophic failures in the conical system, and optimum working frequency of the conical composite shell can be arranged for requirement of engineering applications by changing frequency and constraint to meet safety of the system.



## REFERENCES

- Abaqus/CAE User's Guide, 2011. Dassault Systèmes Simulia Corp., Providence, RI, USA,
- Akbari, M., Kiani, Y., Aghdam, M.M. and Eslami, M.R., 2014. Free vibration of FGML évy conical panels, *Compos. Struct.*, 116:732–46.
- Chang CH, 1978. Membrane vibrations of conical shells. *Journal of Sound and Vibration*, 60:335–343.
- Civalek Ö, 2013. Vibration analysis of laminated composite conical shells by the method of discrete singular convolution based on the shear deformation theory. *Compos PartB: Eng.*, 45:1001–1009.
- Dey S, Karmakar A, 2012. Natural frequencies of delaminated composite rotating conical shells—A finite element approach, *Finite Elements in Analysis and Design* 56:41–51.
- Erkli€ A, Bulut M, Yeter E, 2014. The effect of hybridization and boundary conditions on damping and free vibration of composite plates, *Science and Engineering of Composite Materials*, 22(5):565-571.
- Fares ME, Youssif YG, Alamir AE, 2004. Design and control optimization of composite laminated truncated conical shells for minimum dynamic response including transverse shear deformation, *Composite Structures*, 64:139–150.
- Feng-Ming Li, Kikuo K, Wen-Hu H, 2009. The calculations of natural frequencies and forced vibration responses of conical shell using the Rayleigh–Ritz method, *Mechanics Research Communications*, 36:595–602.
- Goldberg EJ, Bogdanoff JL, Marcus L, 1960. On the calculation of the axisymmetric modes and frequencies of conical shells. *J. Acoust. Soc. Amer.*, 32:738–42.
- Goldberg JE, Bogdanoff JL, Marcus L, 1960. On the calculation of the axisymmetric modes and frequencies of conical shells. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 32, 738–742.
- Guoyong J, Xianglong M, Shuangxia S, Tiangui Y, Zhigang L, 2014. A modified Fourier series solution for vibration analysis of truncated conical shells with general boundary conditions, *Applied Acoustics*, 85:82–96.
- Hu HT, Chen PJ, 2015. Maximization of fundamental frequencies of axially compressed laminated truncated conical shells against fiber orientation, *Thin-Walled Structures*, 97:54–170.
- Irie T, Yamada G, Kaneko Y, 1984. Natural frequencies of truncated conical shells, *Journal of Sound and Vibration*, 92:447–53.
- Irie T, Yamada, G, Kaneko Y, 1982. Free vibration of a conical shell with variable thickness, *Journal of Sound and Vibration*, 82:83–94.
- Khatri KN, Asnani NT, 1995. Vibration and damping analysis of multilayered conical shells, *Composite Structures*, 33:143–157.
- Lam KY, Li H, 1999. Influence of boundary conditions on the frequency characteristics of a rotating truncated circular conical shell, *Journal of Sound and Vibration*, 223:171-195.
- Lam KY, Li H, 1999. Influence of boundary conditions on the frequency characteristics of a rotating truncated circular conical shell. *Journal of Sound and Vibration*, 223:171–195.
- Li H, 2000. Frequency analysis of rotating truncated circular orthotropic conical shells with different boundary conditions, *Composites Science and Technology*, 60:2945–2955.
- Liew KM, Ng TY, Zhao X, 2005. Free vibration analysis of conical shells via the element-free kp-Ritz method, *Journal of Sound and Vibration*, 281:627–645.
- Liew KM, Ng TY, Zhao X, 2005. Free vibration analysis of conical shells via the element-free kp-Ritz method. *Journal of Sound and Vibration*, 281:627–645
- Malekzadeh P, Daraie M, 2014. Dynamic analysis of functionally gradedt runcated conical shells subjected to asymmetric moving loads, *Thin-Walled Structures*, 84:1–13.
- Qin Z, Chu F, Zu J, 2017. Free vibrations of cylindrical shells with arbitrary boundary conditions: A comparison study, *International Journal of Mechanical Sciences* 133:91–99.
- Sivadas KR, Ganesan N, 1992. Vibration analysis of thick composite clamped conical shells of varying thickness, *Journal of Sound and Vibration*, 152: 27–37.
- Viswanathan KK, Saira J, Kandasamy P, Aziz ZA, Izliana AB, 2015. Free vibration of anti-symmetric angle-ply laminated conical shells. *Composite Structures*, 122:488–495.
- Xiang X, Guoyong J., Wanyou L., Zhigang L, 2014. A numerical solution for vibration analysis of composite laminated conical, cylindrical shell and annular plate structures. *Composite Structures*, 111:20–30



## A Two-parameter Deformation of Supergroup $GL(1|2)$

Sultan ABACI ÇELİK<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** A new super-Hopf algebra, denoted by  $U_q(\mathfrak{gl}(1|2))$ , is obtained by using the standard method (the RTT-relation) with an  $R$ -matrix which is a solution of the quantum Yang-Baxter equation.

**Keywords:** Yang-Baxter equation, super-Hopf algebra, quantum supergroup.



## $GL(1|2)$ Süper Grubunun Bir İki-parametrelili Deformasyonu

**ÖZET:** Kuantum Yang-Baxter denkleminin çözümü olan bir  $R$ -matrisi yardımıyla, standard RTT-bağıntısı kullanılarak ile gösterilen yeni bir süper-Hopf cebiri elde edilmiştir.

**Keywords:** Yang-baxter equation, super-hopf cebiri, kuantum super grup.

<sup>1</sup> Sultan ABACI ÇELİK (0000-0003-3465-8209), Yıldız Technical University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, İstanbul, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Sultan ABACI ÇELİK, sultan@yildiz.edu.tr

## INTRODUCTION

Quantum groups (Drinfeld, 1986) have a rich mathematical structure (Klimyk and Schmüdgen, 1997), (Majid, 1995). The standard method to construct a new algebra from a solution of the quantum Yang-Baxter equation (Yang, 1967) was initiated by Faddeev et al. in 1990. With this method, we will introduce a new superalgebra related to a  $\mathbb{Z}_2$ -graded  $R$ -matrix with two-parameter. The RTT-relation for the quantum supergroups has the same form as in the (Faddeev et al. in 1990), but matrix tensor product contains a factor  $(-1)$ , as additional to the (Kulish and Sklyanin, 1982) related to  $\mathbb{Z}_2$ -grading (Berezin, 1987).

The tensor product of two even matrices  $U$  and  $V$  has the signs

$$(U \otimes V)_{ij,kl} = (-1)^{\tau(j)(\tau(i)+\tau(k))} U_{ik} V_{jl}$$

where  $\tau(U_{ij}) = \tau(i) + \tau(j)$ . Because of this description, a matrix in the form  $I \otimes U$  has the same block-diagonal form as in the standard (no-grading) case while a matrix in the form  $U \otimes I$  contains the factor  $(-1)$  for *odd* elements standing at odd rows of blocks. To give a little explanation, we consider the matrix  $U = \begin{pmatrix} a & \alpha \\ \gamma & b \end{pmatrix}$  appearing as  $T_{33}$  on page

7, line 5. Then the tensor product of the matrices  $U$  and  $I = (\delta_{ij})$  has the signs

$$(U \otimes I)_{ij,kl} = (-1)^{\tau(j)(\tau(i)+\tau(k))} U_{ik} \delta_{jl} \text{ and } (I \otimes U)_{ij,kl} = (-1)^{\tau(j)(\tau(i)+\tau(k))} \delta_{ik} U_{jl} = \delta_{ik} U_{jl}$$

where  $\delta_{ij}$  denotes the kronecker delta. So, we have, for example

$$(U \otimes I)_{11,21} = +U_{12} \delta_{11} = \alpha, \quad (U \otimes I)_{12,22} = -U_{12} \delta_{22} = -\alpha, \quad (U \otimes I)_{22,12} = -U_{21} \delta_{22} = -\gamma, \text{ etc.}$$

In this paper, we construct a two-parameter deformation of the supergroup  $GL(1|2)$ , denoted by  $GL_{p,q}(1|2)$ .

**MATERIAL AND METHODS**

Let  $a, b, c, d, e, \alpha, \beta, \gamma, \delta$  be generators of an algebra  $A$ , where the generators  $a, b, c, d, e$  are of grade 0 and the generators  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  are of grade 1. Let  $O(M(1|2))$  be defined as the polynomial algebra  $k[a, b, c, d, e, \alpha, \beta, \gamma, \delta]$ . It will be sometimes more convenient and more illustrative to write a point  $(a, b, c, d, e, \alpha, \beta, \gamma, \delta)$  of  $O(M(1|2))$  in the matrix form, as a supermatrix,

$$T = \begin{pmatrix} a & \alpha & \beta \\ \gamma & b & c \\ \delta & d & e \end{pmatrix} = (t_{ij}). \tag{1}$$

We consider the  $R$ -matrix

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & q^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & q^{-1}p^{-1} & 0 & 0 & 0 & 1-p^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 1-p^{-1} & 0 & qp^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & qp^{-1} & 0 & p^{-1}-1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & q^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p^{-1} \end{pmatrix}$$

where  $p, q \in \mathbb{C} - \{0\}$ . This matrix satisfies the graded Yang-Baxter equation

$$R_{12}R_{13}R_{23} = R_{23}R_{13}R_{12} \text{ where } R_{12} = R \otimes I_3, \text{ etc with the } 3 \times 3 \text{ identity matrix } I_3.$$

The matrix  $\hat{R}$  satisfies the  $\mathbb{Z}_2$ -graded braid relation

$$\hat{R}_{12}\hat{R}_{23}\hat{R}_{12} = \hat{R}_{23}\hat{R}_{12}\hat{R}_{23}$$

and the  $\mathbb{Z}_2$ -graded Hecke condition

$$(\hat{R} - I_9)(\hat{R} + p^{-1}I_9) = 0.$$

The eigenvalues of  $\hat{R}$  are 1 and  $-p^{-1}$  and it can be written, as a sum of projectors, in the form

$$\hat{R} = -p^{-1}P_- + P_+$$

where

$$P_- = \frac{-\hat{R} + I_9}{1 + p^{-1}}, \quad P_+ = \frac{\hat{R} + p^{-1}I_9}{1 + p^{-1}} \quad (2)$$

provided that  $1 + p^{-1} \neq 0$ . The projectors obey  $P_i P_j = \delta_{ij} P_j$  (no summation) and  $P_- + P_+ = I_9$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we get the  $(p, q)$ -commutation relations of the elements of the supermatrix  $T$  given in (1) and show that the algebra  $O(GL_{p,q}(1|2))$  is a super-Hopf algebra.

**Theorem 3.1.** A  $3 \times 3$ -supermatrix  $T$  is a  $\mathbb{Z}_2$ -graded quantum matrix if and only if

$$\hat{R}T_1T_2 = T_1T_2\hat{R} \quad (3)$$

where  $T_2 = I_3 \otimes T$ ,  $T_1 = PT_2P$  and  $\hat{R} = PR$  with the super permutation matrix  $P$ . As a result of (3), the elements of the supermatrix  $T$  satisfy the relations



$$\begin{aligned}
 ab &= ba + q(1 - p^{-1}) \gamma \alpha, & ac &= p^{-1} ca, & ad &= p da, \\
 ae &= ea + q(1 - p) \delta \beta, & bc &= q cb, & bd &= p q^{-1} db, \\
 be &= eb + q^{-1}(p - 1) dc, & cd &= p q^{-2} dc, & ce &= p q^{-1} ec, & de &= q ed, \\
 aa &= p q^{-1} aa, & a\beta &= q^{-1} p^{-1} \beta a, & a\gamma &= q \gamma a, & a\delta &= q \delta a, \\
 ba &= p q^{-1} ab, & b\beta &= \beta b + q^{-1}(p - 1) ac, & b\gamma &= q \gamma b, \\
 b\delta &= \delta b + q(1 - p) \gamma d, & ca &= p q ac, & c\beta &= p q \beta c, & c\gamma &= q \gamma c, \\
 c\delta &= p \delta c, & da &= q^{-1} p^{-1} ad, & d\beta &= p^{-1} \beta d, & d\gamma &= q^2 p^{-1} \gamma d, & d\delta &= q \delta d, \\
 ea &= q^{-2} ae + q^{-1} (p^{-1} - 1) \beta d, & e\beta &= q^{-1} p^{-1} \beta e, & e\gamma &= q^2 \gamma e + q(1 - p) \delta c, \\
 e\delta &= q \delta e, & \alpha\beta &= -q p^{-1} \beta \alpha, & \alpha\gamma &= -q^2 p^{-1} \gamma \alpha, & \alpha\delta &= -q^2 \delta \alpha + q(p - 1) da, \\
 \beta\gamma &= -q^2 \gamma \beta + q(1 - p) ac, & \beta\delta &= -p q^2 \delta \beta, & \gamma\delta &= -q^{-1} \delta \gamma, \\
 \alpha^2 &= \beta^2 = \gamma^2 = \delta^2 = 0.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

**Proof.** Results can be obtained by making direct calculations.  $\square$

One can see that when  $p = q$ , these relations coincide with those of  $GL_{p,q}(1|2)$  given in (Celik, 2016).

**Definition 3.1.** The superalgebra  $O(M_{p,q}(1|2))$  is the quotient of the free algebra  $k \langle a, b, c, d, e, \alpha, \beta, \gamma, \delta \rangle$  by the two-sided ideal  $J_{p,q}$  constituted by the relations in (4) of Theorem 3.1.

Let  $A$  and  $B$  be two superalgebras. Then their tensor product  $A \otimes B$  is a superalgebra with respect to tensor product of  $A$  and  $B$ . The product rule for tensor product of superalgebras is given in the following definition. We denote by  $\tau(a)$  the *grade* of an element  $a \in A$ .

**Definition 3.2.** If  $A$  is a superalgebra, then the product rule in the superalgebra  $A \otimes A$  is described by

$$(a_1 \otimes a_2)(a_3 \otimes a_4) = (-1)^{\tau(a_2)\tau(a_3)} a_1 a_3 \otimes a_2 a_4$$

where  $a_i$ 's are homogeneous elements in the superalgebra  $A$ .

The quantum superdeterminant for the supermatrix  $T$  in the block form is given by (cf. Kobayashi and Uematsu, 1992)

$$s \det(T) = \det(A - BD^{-1}C)(\det(D))^{-1}$$

and it is not a central element. If the inverse of the quantum superdeterminant  $s \det(T)$  exists, then the algebra  $O(GL_{p,q}(1|2))$  has a super-Hopf algebra structure. The super-Hopf algebra structure of  $O(GL_{p,q}(1|2))$  is given in below.

**Theorem 3.2.** The algebra  $O(GL_{p,q}(1|2))$  has a unique super-Hopf algebra structure with co-maps  $\Delta, \varepsilon$  and  $S$  such that

$$\Delta(t_{ij}) = \sum_{k=1}^3 t_{ik} \otimes t_{kj}, \quad \varepsilon(t_{ij}) = \delta_{ij} \quad \text{and} \quad S(T) = T^{-1}.$$

**Proof.** The following properties of the co-structures can easily verified:

The comultiplication  $\Delta$  is coassociative in the sense that

$$(\Delta \otimes \text{id}) \circ \Delta = (\text{id} \otimes \Delta) \circ \Delta$$

where  $\text{id}: A \rightarrow A$  denotes the identity map and  $\Delta(uv) = \Delta(u)\Delta(v)$ ,  $\Delta(1) = 1 \otimes 1$ .

The counit  $\varepsilon$  has the property

$$m \circ (\varepsilon \otimes \text{id}) \circ \Delta = \text{id} = m \circ (\text{id} \otimes \varepsilon) \circ \Delta$$

where  $m: A \otimes A \rightarrow A$  and  $\varepsilon(uv) = \varepsilon(u)\varepsilon(v)$ ,  $\varepsilon(1) = 1$ .

The coinverse  $S$  satisfies

$$m \circ (S \otimes \text{id}) \circ \Delta = \varepsilon = m \circ (\text{id} \otimes S) \circ \Delta$$

and  $S(uv) = (-1)^{\tau(u)\tau(v)} S(v)S(u)$ ,  $S(1) = 1$ .  $\square$

**Definition 3.3.** The super-Hopf algebra  $O(GL_{p,q}(1|2))$  is called the coordinate algebra of the quantum supergroup  $GL_{p,q}(1|2)$ .

### A discussion of some submatrices

Here are a few comments about some submatrices of  $T$ .

1. Let us first consider the even  $2 \times 2$ -submatrix  $T_{33} = \begin{pmatrix} a & \alpha \\ \gamma & b \end{pmatrix}$  which forms subgroup

$GL_{p,q}(1|1)$  with the commutation rules

$$\begin{aligned} a\alpha &= p q^{-1} \alpha a, & a\gamma &= q \gamma a, & b\alpha &= p q^{-1} \alpha b, & b\gamma &= q \gamma b, \\ ab &= ba + q(1 - p^{-1}) \gamma \alpha, & \alpha\gamma &= -q^2 p^{-1} \gamma \alpha, & \alpha^2 &= \gamma^2 = 0. \end{aligned}$$

These relations coincide with relations in (Dabrowski and Wang, 1991) when  $p$  is replaced by  $pq$ . If we assume that the formal inverse  $b^{-1}$  of  $b$  exists, then the quantum superdeterminant is given by the expression

$$s \det(T_{33}) = ab^{-1} - \alpha b^{-1} \gamma b^{-1}$$

and it is a central element of the quantum superalgebra  $O(GL_{p,q}(1|1))$ .

It can be seen in a similar way that the even  $2 \times 2$ -submatrix  $T_{22} = \begin{pmatrix} a & \beta \\ \delta & e \end{pmatrix}$  forms subgroup

$GL_{p,q}(1|1)$  with the defining commutation relations.

2. We now consider an algebra  $A$  generated by the elements  $a, \alpha, \delta, d$  and defining commutation rules

$$a\beta = q^{-1}p^{-1}\beta a, \quad a\delta = q\delta a, \quad e\beta = q^{-1}p^{-1}\beta e, \quad e\delta = q\delta e,$$

$$ae = ea + q(1-p)\delta\beta, \quad \beta\delta = -pq^2\delta\beta, \quad \beta^2 = \delta^2 = 0.$$

Obviously these relations represent a two-parameter deformation of the algebra  $A$ . Here the generators  $a$  and  $d$  are almost even (bosonic) and the generators  $\alpha$  and  $\delta$  are almost odd (fermionic). Indeed, as  $p, q \rightarrow 1$  the algebra  $A$  with these relations becomes a superalgebra. However, submatrices of the form  $T_{23} = \begin{pmatrix} a & \alpha \\ \delta & d \end{pmatrix}$  with the defined relations (except for  $p=q=1$ ) do not form a subgroup  $GL_{p,q}(111)$ . It seems that such matrices are related to the super braided matrices (Majid, 1991). If so, this will be addressed in another study.

3. The  $2 \times 2$ -submatrix  $T_{23} = \begin{pmatrix} b & c \\ d & e \end{pmatrix}$  forms subgroup  $GL_{p,q}(2)$  subject to the relations

$$bc = qcb, \quad bd = pq^{-1}db, \quad ce = pq^{-1}ec, \quad de = qed,$$

$$be = eb + q^{-1}(p-1)dc, \quad cd = pq^{-2}dc.$$

These relations coincide with relations given in (Schirmacher et al., 1991) when  $q$  is replaced by  $p$  and  $pq^{-1}$  is replaced by  $q$ . The quantum determinant is given by

$$\det(T_{11}) = be - qcd = eb - q^{-1}dc$$

and it is not in the centre of the algebra  $O(GL_{p,q}(2))$ , but it becomes central if  $p = q^2$ .

## CONCLUSION

An  $R$ -matrix satisfying quantum Yang-Baxter equation was found, and using this matrix, deformation of the supergroup with a two-parameter was obtained and it shown that

has a super-Hopf algebra structure, as usual

**Acknowledgements:** I would like to express my deep gratitude to the referees for many comments and suggestions on the manuscript.

## REFERENCES

- Berezin F A, 1987. Introduction to Algebra and Analysis with Anticommuting Variables. Springer +Science Busines Media Dordrecht-Holland.
- Celik S, 2016. Bicovariant Differential Calculus on the Quantum Superspace  $\square_q(1|2)$ . Journal of Algebra and Its Applications, 15:1650172-1-17.
- Dabrowski L, and Wang L, 1991. Two-parameter Quantum Deformation of  $GL(1|1)$ . Physics Letters B, 266:51-54.
- Delta Function Interaction. Physical Review Letters, 19:1312-1314.
- Drinfeld V G, 1986. Quantum groups, Proceedings of the International Congress of Mathematicians No: 1, pp. 798-820, Berkeley-USA.
- Faddeev L D, Reshetikhin N Y and Takhtajan L A, 1990. Quantization of Lie groups and Lie algebras. Leningrad Mathematical Journal, 1:193-225.
- Klimyk A and Schmüdgen K, 1997. Quantum Groups and Their Representations. Texts and Monographs in Physics, Springer, New York-USA.
- Kobayashi T and Uematsu T, 1992. Differential Calculus on the Quantum Superspace and Deformation of Phase Space. Zeitschrift für Physik C Particles and Fields, 56:193-199.
- Kulish P P and Sklyanin E K, 1982. Solutions of the Yang-Baxter Equation. Journal of Soviet Mathematics, 19:1596-1620.
- Majid S, 1991. Examples of Braided Groups and Braided Matrices. Journal of Mathematical Physics, 32:3246-325.
- Majid S, 1995. Foundations of Quantum Group Theory. Cambridge University press, England.
- Schirmmcher A, Wess J and Zumino B, 1991. The two-parameter deformation of  $GL(2)$ , its differential calculus, and Lie algebra. Zeitschrift für Physik C Particles and Fields, 49:317-
- Yang C N, 1967. Some Exact Results for the Many-Body Problem in one Dimension with Repulsive 324.





## Soft k-Uni Ideals of Semirings and its Algebraic Applications

Filiz ÇITAK<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this paper, firstly, information about soft set introduced by Molodtsov is given. Then, the operations on the soft set are introduced. After then a definition of soft uni-k-ideal of a semiring by using the union operation of sets is given. Finally, some algebraic applications by using soft uni-k-ideal are investigated.

**Keywords:** Soft sets, k-ideals, soft uni-ideals, soft k-uni ideals.

## Yarıhalkaların Esnek k-Birleşimsel İdealleri ve Cebirsel Uygulamaları

**ÖZET:** Bu çalışmada, ilk olarak Molodtsov tarafından ortaya atılan esnek küme teorisi hakkında bilgi verildi. Sonra esnek küme üzerindeki işlemler tanımlandı. Daha sonra kümelerin birleşim işlemi kullanılarak bir yarıhalkanın esnek birleşimsel k-ideal tanımı verildi. Son olarak, esnek birleşimsel k-ideali kullanılarak bazı cebirsel uygulamalar araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Esnek kümeler, k-idealler, esnek birleşimsel idealler, esnek k-birleşimsel idealler

<sup>1</sup> Filiz ÇITAK (0000-0003-1784-1845), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Tokat, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Filiz ÇITAK, filiz.citak@gop.edu.tr

## INTRODUCTION

Recently, soft set theory have been investigated intensively. Firstly, Molodtsov (Molodtsov, 1999) suggested soft set theory. Operations of soft sets are investigated by Maji et al. (Maji et al., 2003). Publications on soft set theory are continuing rapidly. Then, Çağman and Enginoğlu redefined definition of the soft set and investigated some properties (Çağman and Enginoğlu, 2010). Firstly, Aktaş and Çağman studied on soft algebra (Aktaş and Çağman, 2007). They defined a soft group and investigated its algebraic property. Acar et al. studied on the soft ring (Acar et al., 2010). Feng et al. defined the soft semiring and soft ideal (Feng et al., 2008). The concept of idealistic soft BCK/BCI-algebras was introduced by Jun and Park (Jun and Park, 2008). Sun et al. studied the soft modules (Sun et al., 2008). Çağman et al. studied the concept of soft int-groups and investigated algebraic properties of soft int-group (Çağman et al., 2012). Then Çıtak and Çağman gave a

definition of soft int-ring (Çıtak and Çağman, 2015). Sezgin et al. expressed a definition of soft uni-group and investigated some properties of soft uni-group (Sezgin et al., 2015). Soft BL-algebras are introduced by Zhan and Jun (Zhan and Jun, 2010).

Then, Zhan and Xu introduced the soft lattice implication algebras (Zhan and Xu, 2011). Atagün and Sezgin studied the int-soft substructures of groups and semirings (Atagün and Sezgin, 2017). In recent years, soft algebraic structures have been studied quickly (Ali et al. 2009, Ali et al. 2011, Lee et al. 2014, Sezgin et al. 2014, Jana and Pal 2016, Sezgin 2017, Ma et al. 2017).

In this paper, we define the concept of soft uni-ideal of a semiring. We also introduce the concept of soft  $k$ -uni-ideal of a semiring by using intersection operation of the set and investigate the basic properties of soft  $k$ -uni-ideal. Moreover, we define a soft  $k$ -product of two soft left  $k$ -uni-ideals and works on their algebraic structures in detail.

## MATERIALS AND METHODS

Throughout this work,  $U$  is a universal set,  $E$  is a set of parameters,  $X \subseteq E$  and  $P(U)$  is the power set of  $U$ .

**Definition 1.** A nonempty set  $S$  together with a binary operation  $*$  is a semigroup if  $*$  is associative in  $S$ , that is, for all  $a, b, c \in S$ ,  $a*(b*c) = (a*b)*c$ .

A semigroup is commutative, if  $*$  is commutative in  $S$ , that is, for all  $a, b \in S$ ,

$$a * b = b * a$$

(Golan, 1992).

**Definition 2.** A semiring is a nonempty set  $S$  together with two binary operations addition and multiplication denoted by “+”, “.” respectively, satisfying

- i.  $(S, +)$  is a commutative semigroup,
- ii.  $(S, \cdot)$  is a semigroup,
- iii. distributive law holds, that is, for all  $a, b, c \in S$ ,  $a \cdot (b + c) = a \cdot b + a \cdot c$  and  $(a + b) \cdot c = a \cdot c + b \cdot c$

(Golan, 1992).

Henceforth,  $S$  and  $R$  is a semiring.

**Definition 3.** A subset  $I$  of  $S$  is a left (right) ideal of  $S$ , if

- i.  $a + b \in I$  for all  $a, b \in I$
- ii.  $b \cdot a \in I (a \cdot b \in I)$  for any  $a \in I$  and  $b \in S$

If  $I$  is both a left and right ideal, then  $I$  is an ideal (Golan, 1992).

**Definition 4.** Let  $I$  be a left (right) ideal of  $S$ . A left (right) ideal of  $S$  is a left (right)  $k$ -ideal of  $S$  if  $b, c \in I, a \in S, a + b = c$  implies  $a \in I$  (La Torre, 1965).

**Definition 5.**  $F_X$  is a soft set over  $U$  where  $F_X : E \rightarrow P(U)$  is a function such that  $F_X(a) = \emptyset$  if  $a \notin X$  (Molodtsov, 1999).

The set of soft sets is symbolized by  $S(U)$ .

**Definition 6.** Let  $F_X \in S(U)$ .  $F_X$  is an empty soft set if  $F_X(a) = \emptyset$  for each  $a \in X$ . An

empty soft set is symbolized by  $\tilde{\emptyset}$ .

$F_X$  is said to be a universal soft set if  $F_X(a) = U$  for each  $a \in X$ . A universal soft set is symbolized by  $\tilde{A}$  (Maji et al., 2003).

**Definition 7.** Let  $F_X, G_X \in S(U)$ .  $F_X$  is said to be a soft subset of  $G_X$ , if  $F_X(a) \subseteq G_X(a)$  for each  $a \in X$ . A soft subset is symbolized by  $F_X \tilde{\subseteq} G_X$ .

$F_X$  and  $G_X$  said to equal soft sets if  $F_X(a) = G_X(a)$  for each  $a \in X$ . Equal soft sets are symbolized by  $F_X \tilde{=} G_X$  (Çağman and Enginoğlu, 2010).

**Definition 8.** Let  $F_X, G_X \in S(U)$ . The union of  $F_X$  and  $G_X$  is defined by  $(F_X \cup G_X)(a) = F_X(a) \cup G_X(a)$  for each  $a \in X$ .

The intersection of  $F_X$  and  $G_X$  is defined by  $(F_X \cap G_X)(a) = F_X(a) \cap G_X(a)$  for each  $a \in X$ . They are symbolized by  $F_X \tilde{\cup} G_X$  and  $F_X \tilde{\cap} G_X$ , respectively (Çağman and Enginoğlu, 2010).

**Definition 9.** Let  $F_X, G_X \in S(U)$ .  $\wedge$ -product and  $\vee$ -product of  $F_X$  and  $G_X$  are defined by  $(F_X \wedge G_X)(a, b) = F_X(a) \cap G_X(b)$  and  $(F_X \vee G_X)(a, b) = F_X(a) \cup G_X(b)$  for each  $a, b \in X$ , respectively. They are symbolized by  $F_X \wedge G_X$  and  $F_X \vee G_X$ , respectively (Çağman and Enginoğlu, 2010).

**Definition 10.** Let  $F_X \in S(U)$  and  $\varphi$  be a function from a set  $X$  to a set  $Y$ . For all

$$b \in Y, \varphi(F_X): Y \rightarrow P(U), \varphi(F_X)(b) = \begin{cases} \cup\{F_X(a) : a \in X, \varphi(a) = b\} & \text{if } b \in \varphi(X) \\ \emptyset, & \text{if } b \notin \varphi(X) \end{cases}$$

is a soft image of  $F_X$  under  $\varphi$ . For all  $a \in X$ ,

$\varphi^{-1}(F_X): X \rightarrow P(U)$ ,  $\varphi^{-1}(F_X)(a) = F_X(\varphi(a))$  is a soft preimage (or soft inverse image) of  $F_X$  under  $\varphi$  (Çağman et al., 2012).

**Definition 11.** Let  $F_X \in S(U)$  and  $A \in P(U)$ . A set  $F_X^{\subseteq A} = \{a \in X : F_X(a) \subseteq A\}$  is a lower  $A$ -inclusion of  $F_X$  (Sezgin et al., 2014).

**Definition 12.** The relative complement of the soft set  $F_X$  over  $U$  is denoted by  $F_X^r$ , where  $F_X^r: X \rightarrow P(U)$  is a mapping given as  $F_X^r(a) = U - F_X(a)$  for all  $a \in X$  (Sezgin et al., 2014).

**Definition 13.** Let  $S$  be a ring and  $F_S \in S(U)$ .  $F_S$  is called a soft left (right) int-ideal over  $U$ , if it satisfies the following axioms:

- i.  $F_S(a + b) \supseteq F_S(a) \cap F_S(b)$
- ii.  $F_S(ab) \supseteq F_S(b)$  ( $F_S(ab) \supseteq F_S(a)$ )

for all  $a, b \in S$ .

$F_S$  is a soft int-ideal over  $U$ , if it is both soft left int-ideal and soft right int-ideal over  $U$  (Çıtak and Çağman, 2015).

**Definition 14.** Let  $S$  be a semiring and  $F_S \in S(U)$ .  $F_S$  is called a soft left (right) int-ideal over  $U$ , if it satisfies the following axioms:

- (i)  $F_S(a + b) \supseteq F_S(a) \cap F_S(b)$
- (ii)  $F_S(ab) \supseteq F_S(b)$  ( $F_S(ab) \supseteq F_S(a)$ )

for all  $a, b \in S$ .

$F_S$  is a soft int-ideal over  $U$ , if it is both soft left int-ideal and soft right int-ideal over  $U$  (Çıtak, 2017).

## RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we first introduce a concept of soft uni-ideal of a semiring. Then, we give the concept of soft k-uni-ideal of a semiring by using union operation of set and investigate the basic properties of soft k-uni-ideal. Finally, we define a soft k-product of two soft left k-uni-ideals and study their algebraic structures.

**Definition 1.** Let  $F_S \in S(U)$ .  $F_S$  is called a soft left (right) uni-ideal over  $U$ , if it satisfies the following axioms:

$$(i) F_S(a + b) \subseteq F_S(a) \cup F_S(b)$$

$$(ii) F_S(ab) \subseteq F_S(b) \quad (F_S(ab) \subseteq F_S(a))$$

for all  $a, b \in S$ .

$F_S$  is a soft uni-ideal over  $U$ , if it is both soft left uni-ideal and soft right uni-ideal over  $U$ .

**Definition 2.** Let  $F_S$  be a soft left uni-ideal over  $U$ .  $F_S$  is called a soft left k-uni-ideal over  $U$ , if for each  $a, b, c \in S$ ,  $a + b = c$  implies  $F_S(a) \subseteq F_S(b) \cup F_S(c)$ .

A soft right k-uni-ideal can be defined similarly.

**Theorem 3.** Let  $F_S$  and  $G_S$  be two soft left (right) k-uni-ideals over  $U$ . Then,  $F_S \tilde{\cup} G_S$  is

a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .

a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .



**Proof.** Let  $a, b, c \in S$  such that  $a + b = c$ . Then,

$$\begin{aligned} (F_S \cup G_S)(a) &= F_S(a) \cup G_S(a) \\ &\subseteq F_S(b) \cup F_S(c) \cup G_S(b) \cup G_S(c) \\ &= F_S(b) \cup G_S(b) \cup F_S(c) \cup G_S(c) \\ &= (F_S \cup G_S)(b) \cup (F_S \cup G_S)(c) \end{aligned}$$

Therefore,  $F_S \tilde{\cup} G_S$  is a soft left k-uni-ideal over  $U$ .

**Remark 4.** The following example shows that  $F_S \tilde{\cap} G_S$  is not a soft k-uni-ideal over  $U$ .

**Example 5.** Assume that set of the natural numbers  $\mathbb{N}$  is the universal set and  $S = \{x, y, z\}$  is the subset of set of parameters. The soft k-uni-ideals  $F_S$  and  $G_S$  over  $\mathbb{N}$  are defined as

+	x	y	z
x	x	y	y
y	y	x	x
z	y	x	x

and

.	x	y	z
x	z	z	z
y	z	z	z
z	z	z	z

$F_S(x) = \{2, 4, 6\}$ ,  $F_S(y) = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 18\}$ ,  $F_S(z) = \{2, 4, 6\}$  and  $G_S(x) = \{2, 12, 22\}$ ,

$G_S(y) = \{2, 8, 12, 18, 22\}$ ,  $G_S(z) = \{2, 12, 22\}$ .

It shows that  $(F_S \cap G_S)(x+z) \not\subseteq (F_S \cap G_S)(x) \cup (F_S \cap G_S)(z)$ . Then,  $F_S \tilde{\cap} G_S$  is not a soft uni-ideal over  $\mathbb{N}$ . Therefore,  $F_S \tilde{\cap} G_S$  is not a soft k-uni-ideal over  $\mathbb{N}$ .

**Theorem 6.** Let  $F_S$  be a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$  and  $G_R$  be a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ . Then,  $F_S \vee G_R$  is a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .

**Proof.** Let  $(a_1, a_2), (b_1, b_2), (c_1, c_2) \in S \times R$  such that  $(a_1, a_2) + (b_1, b_2) = (c_1, c_2)$ . Hence,

$$\begin{aligned} (F_S \vee G_R)(a_1, a_2) &= F_S(a_1) \cup G_R(a_2) \\ &\subseteq F_S(b_1) \cup F_S(c_1) \cup G_R(b_2) \cup G_R(c_2) \\ &= F_S(b_1) \cup G_R(b_2) \cup F_S(c_1) \cup G_R(c_2) \\ &= (F_S \cup G_R)(b_1, b_2) \cup (F_S \cup G_R)(c_1, c_2) \end{aligned}$$

Therefore,  $F_S \vee G_R$  is a soft left k-uni-ideal over  $U$ .

**Remark 7.** The following example shows that  $F_S \wedge G_R$  is not a soft k-uni-ideal over  $U$ .

**Example 8.** Consider  $F_S$  in Example 3.6. Also let  $G_{\mathbb{Z}_4}$  be a soft k-uni-ideal over  $\mathbb{N}$  defined by  $G_{\mathbb{Z}_4}(0) = \{3, 5\}$ ,  $G_{\mathbb{Z}_4}(1) = \{1, 3, 5, 7, 9\}$ ,  $G_{\mathbb{Z}_4}(2) = \{1, 3, 5, 7\}$ ,  $G_{\mathbb{Z}_4}(3) = \{1, 3, 5, 7, 9\}$ .

It shows that  $(F_S \wedge G_{\mathbb{Z}_4})[(x, 2) + (z, 3)] \not\subseteq (F_S \wedge G_{\mathbb{Z}_4})(x, 2) \cup (F_S \wedge G_{\mathbb{Z}_4})(z, 3)$ . Then,  $F_S \wedge G_{\mathbb{Z}_4}$  is not a soft uni-ideal over  $\mathbb{N}$ . Therefore,  $F_S \wedge G_{\mathbb{Z}_4}$  is not a soft k-uni-ideal over  $\mathbb{N}$ .

**Definition 9.** Let  $F_S$  and  $G_S$  be two soft sets over  $U$ . Then,  $F_S \tilde{\odot}_k G_S$  is called a soft k-uni-product where

$$(F_S \tilde{\odot}_k G_S)(a) = \begin{cases} \bigcup F_S(a_i) \cup G_S(b_i) : i = 1, 2, & \text{if } a + a_1 b_1 = a_2 b_2 \\ \emptyset & \text{if } a \text{ cannot be predicated as } a + a_1 b_1 = a_2 b_2 \end{cases}$$

**Theorem 10** Let  $F_S$  be a soft right k-uni-ideal and  $G_S$  be a soft left k-uni-ideal over  $U$ .

Then,  $F_S \tilde{\odot}_k G_S \tilde{\supseteq} F_S \tilde{\cup} G_S$ .

**Proof.** Let  $a \in S$ . If  $(F_S \tilde{\odot}_k G_S)(a) = \emptyset$ , then it is a clear proof. Let  $(F_S \tilde{\odot}_k G_S)(a) \neq \emptyset$

. Since  $F_S$  is a soft right k-uni-ideal over  $U$ , then

$$\begin{aligned} F_S(a) &\subseteq F_S(a_1 b_1) \cup F_S(a_2 b_2) \\ &\subseteq F_S(a_1) \cup F_S(a_2) \end{aligned}$$

for all  $a_i, b_i \in S, i = 1, 2$ , satisfying  $a + a_1 b_1 = a_2 b_2$ . Similarly

$$G_S(a) \subseteq G_S(b_1) \cup G_S(b_2).$$

Thus,

$$\begin{aligned} (F_S \tilde{\odot}_k G_S)(a) &= \cup F_S(a_i) \cup G_S(b_i) : i = 1, 2, a + a_1 b_1 = a_2 b_2 \\ &\supseteq F_S(a) \cup G_S(a) \\ &= (F_S \cup G_S)(a) \end{aligned}$$

Therefore,  $F_S \tilde{\odot}_k G_S \tilde{\supseteq} F_S \tilde{\cup} G_S$ .

**Lemma 11.** Let  $F_S \in S(U)$ .  $F_S$  is a soft left (right) uni-ideal over  $U$  iff  $F_S^{\subseteq A}$  is a left

(right) ideal of  $S$ , for any  $A \in P(U)$  such that  $F_S^{\subseteq A} \neq \emptyset$ .

**Proof.** Assume that  $F_S$  is a soft left uni-ideal over  $U$ . Let  $a, b \in F_S^{\subseteq A}$ . Then,  $F_S(a) \subseteq A$

and  $F_S(b) \subseteq A$ . It follows that

$$\begin{aligned} F_S(a + b) &\subseteq F_S(a) \cup F_S(b) \\ &\subseteq A \end{aligned}$$

Thus,  $a + b \in F_S^{\subseteq A}$ . Let  $a \in F_S^{\subseteq A}$  and  $s \in S$ . It shows that  $F_S(a) \subseteq A$ . And then,

$$F_s(sa) \subseteq F_s(a) \\ \subseteq A$$

Thus,  $sa \in F_s^{\subseteq A}$ . Therefore,  $F_s^{\subseteq A}$  is a left ideal of  $S$ , for every  $A \in P(U)$  such that  $F_s^{\subseteq A} \neq \emptyset$ .

Conversely, let  $F_s^{\subseteq A}$  be a left ideal of  $S$ , for every  $A \in P(U)$  such that  $F_s^{\subseteq A} \neq \emptyset$ .  $a, b \in F_s^{\subseteq B}$  such that  $B = F_s(a) \cup F_s(b)$  for each  $a, b \in S$ . Hence,  $a + b \in F_s^{\subseteq B}$ . Thus,

$$F_s(a + b) \subseteq B \\ = F_s(a) \cup F_s(b)$$

Also,  $a \in F_s^{\subseteq C}$  such that  $C = F_s(a)$ , we obtain  $sa \in F_s^{\subseteq C}$  for each  $s \in S$ . Then,  $F_s(sa) \subseteq F_s(a)$ . Therefore,  $F_s$  is a soft left uni-ideal over  $U$ .

**Theorem 12.** Let  $F_s \in S(U)$ .  $F_s$  is a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$  iff  $F_s^{\subseteq A}$  is a left (right) k-ideal of  $S$  for any  $A \in P(U)$  such that  $F_s^{\subseteq A} \neq \emptyset$ .

**Proof.** Following Lemma 11, it was proved that a soft set  $F_s$  is a soft left uni-ideal iff  $G_s^{\subseteq A}$  is a left ideal of  $S$  for any  $A \in P(U)$  such that  $F_s^{\subseteq A} \neq \emptyset$ . Suppose that  $F_s$  is a soft left k-uni ideal over  $U$ . Let  $a, k \in F_s^{\subseteq A}$ ,  $s \in S$ ,  $s + a = k$ . Since  $a, k \in F_s^{\subseteq A}$ , we have  $F_s(a) \subseteq A$ ,  $F_s(k) \subseteq A$ . Also,  $F_s(s) \subseteq F_s(a) \cup F_s(k)$ . Thus,  $F_s(s) \subseteq A$ , and so  $s \in F_s^{\subseteq A}$ . Hence,  $F_s^{\subseteq A}$  is a left k-ideal of  $S$ .

Conversely, let  $F_s^{\subseteq A}$  be a left k-ideal of  $S$ , for any  $A \in P(U)$  such that  $F_s^{\subseteq A} \neq \emptyset$ . Let  $a, s, k \in S$  such that  $a + s = k$ . Suppose that  $F_s(s) = A_1$ ,  $F_s(k) = A_2$  ( $A_i \in P(U)$ ). Let  $A_1 \cup A_2 = A$ . Then,  $s \in F_s^{\subseteq A}$  and  $k \in F_s^{\subseteq A}$ .

Since  $F_S^{\subseteq A}$  is a left k-ideal of  $S$ , we have  $a \in F_S^{\subseteq A}$ , i.e.  $F_S(a) \subseteq F_S(s) \cup F_S(k)$ . Thus,

$F_S$  is a soft left k-uni-ideal over  $U$ .

**Lemma 13.** Let  $F_S \in S(U)$ .  $F_S$  is a soft left (right) uni-ideal set over  $U$  iff  $F_S^r$  is a left (right) int-ideal over  $U$ .

**Proof.** Let  $F_S$  is a soft left (right) uni-ideal over  $U$ . Then,

$$\begin{aligned} F_S^r(a+b) &= U - F_S(a+b) \\ &\supseteq U - F_S(a) \cup F_S(b) \\ &= U - F_S(a) \cap U - F_S(b) \\ &= F_S^r(a) \cap F_S^r(b) \end{aligned} \quad \text{and} \quad \begin{aligned} F_S^r(ab) &= U - F_S(ab) \\ &\supseteq U - F_S(a) \\ &= F_S^r(a) \end{aligned}$$

Therefore,  $F_S^r$  is a soft left int-ideal over  $U$ .

Conversely, let  $F_S^r$  be a soft left (right) int-ideal over  $U$ . Then,

$$\begin{aligned} F_S(a+b) &= U - F_S^r(a+b) \\ &\subseteq U - [F_S^r(a) \cap F_S^r(b)] \\ &= [U - F_S^r(a)] \cup [U - F_S^r(b)] \\ &= F_S(a) \cup F_S(b) \end{aligned} \quad \text{and} \quad \begin{aligned} F_S(ab) &= U - F_S^r(ab) \\ &\subseteq U - F_S^r(a) \\ &= F_S(a) \end{aligned}$$

Therefore,  $F_S$  is a soft left uni-ideal over  $U$ .

**Theorem 14.** Let  $F_S \in S(U)$ .  $F_S$  is a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$  iff  $F_S^r$  is a left (right) k-int-ideal over  $U$ .

**Proof.** By Lemma 13, we know that  $F_S$  is a soft left (right) uni-ideal over  $U$  iff  $F_S^r$  is a left (right) int-ideal over  $U$ .

Let  $F_S$  is a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ . Let  $a, b, c \in S$  such that  $a + b = c$ . Then,

$$\begin{aligned}
 F_S^r(a) &= U - F_S(a) \\
 &\supseteq U - F_S(b) \cup F_S(c) \\
 &= U - F_S(b) \cap U - F_S(c) \\
 &= F_S^r(b) \cap F_S^r(c)
 \end{aligned}$$

Therefore,  $F_S^r$  is a soft left k-int-ideal over  $U$ .

Conversely, let  $F_S^r$  is a soft left (right) k-int-ideal over  $U$ . Let  $a, b, c \in S$  such that  $a + b = c$ . Then,

$$\begin{aligned}
 F_S(a) &= U - F_S^r(a) \\
 &\subseteq U - [F_S^r(b) \cap F_S^r(c)] \\
 &= [U - F_S^r(b)] \cup [U - F_S^r(c)] \\
 &= F_S(b) \cup F_S(c)
 \end{aligned}$$

Therefore,  $F_S$  is a soft left k-uni-ideal over  $U$ .

**Theorem 15.** Let  $\varphi$  be a surjective homomorphism from  $R$  to  $S$ . Let  $F_R$  be a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .  $\varphi^*(F_R)_S$  is a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .

**Proof.** Let  $F_R$  be a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ . By Theorem 3.14,  $F_R^r$  is a soft left (right) k-int-ideal over  $U$ . By (Sezgin et al., 2015),  $\varphi(F_R^r)_S$  is a soft left (right) k-int-ideal over  $U$ .  $(\varphi^*(F_R)_S)^r$  is a soft left (right) k-int-ideal over  $U$  since  $\varphi(F_R^r)_S = (\varphi^*(F_R)_S)^r$  by (Sezgin et al., 2015). If  $(\varphi^*(F_R)_S)^r$  is a soft left (right) k-int-ideal over  $U$ , then  $\varphi^*(F_R)_S$  is a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .

**Theorem 16.** Let  $\varphi$  be a surjective homomorphism from  $R$  to  $S$ . Let  $F_S$  be a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .  $\varphi^{-1}(F_S)_R$  is a soft left(right) k-uni-ideal over  $U$ .



**Proof.** For any  $a, b, c \in S$  such that  $a + b = c$  ( $\varphi(a) + \varphi(b) = \varphi(c)$ ),

$$\begin{aligned}\varphi^{-1}(F_S)(a) &= F_S(\varphi(a)) \\ &\subseteq F_S(\varphi(b)) \cup F_S(\varphi(c)) \\ &= \varphi^{-1}(F_S)(b) \cup \varphi^{-1}(F_S)(c)\end{aligned}$$

proving that  $\varphi^{-1}(F_S)_R$  is a soft left (right) k-uni-ideal over  $U$ .

## CONCLUSION

Soft k-uni-ideal and their algebraic properties were researched by using soft sets and union of sets in

this paper. In the following studies, soft h-uni-ideal of a hemiring and their algebraic properties can be researched by a researcher.

## REFERENCES

- Acar U, Koyuncu F and Tanay B, 2010. Soft Sets and Soft Rings, *Computers and Mathematics with Applications*, 59: 3458-3463.
- Aktaş H and Çağman N, 2007. Soft Sets and Soft Groups, *Information Sciences*, 177: 2726-2735.
- Ali MI, Feng F, Liu X, Min WK and Shabir M, 2009. On Some New Operations in Soft Set Theory, *Computers and Mathematics with Application*, 57: 1547-1553.
- Ali MI, Shabir M and Naz M, 2011. Algebraic Structures of Soft Sets Associated with New Operations, *Computers and Mathematics with Application*, 61: 2647-2654.
- Atagün AO and Sezgin A, 2017. Int-Soft Substructures of Groups and Semirings with Applications, *Applied Mathematics & Information Sciences*, 11 (1): 105-113.
- Çağman N and Enginoğlu S, 2010. Soft Set Theory and uni-int Decision Making, *European Journal of Operational Research*, 207: 848-855.
- Çağman N, Çıtak F and Aktaş H, 2012. Soft int-group and its Applications to Group Theory, *Neural Computing and Applications*, 21: 151-158.
- Çıtak F and Çağman N, 2015. Soft int-rings and its Algebraic Applications, *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, 28: 1225-1233.
- Feng F, Jun YB and Zhao X, 2008. Soft Semirings, *Computers and Mathematics with Applications*, 56: 2621-2628.
- Golan J S, 1992. *The Theory of Semirings with Applications in Mathematics and Theoretical Computer Science*, Longman Scientific and Technical, U.K.
- Jana C and Pal M, 2016. Applications of New Soft Intersection Set on Groups, *Annals of Fuzzy Mathematics and Informatics*, 11 (6): 923-944.
- Jun YB and Park CH, 2008. Applications of Soft Sets in Ideal Theory of BCK/BCI-Algebras, *Information Sciences*, 178: 2466-2475.
- La Torre DR, 1965. On h-Ideals and k-Ideals in Hemirings, *Publicationes Mathematicae Debrecen*, 12: 219-226.
- Lee JH, Kong IS, Kim HS and Jung JU, 2014. Generalized int-Soft Subsemigroups, *Annals of Fuzzy Mathematics and Informatics*, 8 (6): 869-887.
- Ma X, Zhan J and Ali MI, 2017. Applications of a Kind of Novel Z-Soft Fuzzy Rough Ideals to Hemirings, *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, 32 (3) 1-12.
- Maji PK, Biswas R and Roy AR, 2003. Soft Set Theory, *Computers and Mathematics with Applications*, 45: 555-562.

- Molodtsov DA, 1999. Soft Set Theory-First Results, Computers and Mathematics with Applications, 37: 19-31.
- Sezgin A, Çağman N and Atagün AO, 2015. Uni-Soft Substructures of Groups, Annals of Fuzzy Mathematics and Informatics, 9 (2): 235-246.
- Sezgin A, 2017. Characterizations of Certain Classes of Semigroups via Soft Intersection Ideals, Italian Journal of Pure and Applied Mathematics, 38(1).
- Sun Q M, Zhang ZL and Liu J, 2008. Soft Sets and Soft Modules, Lecture Notes in Computer Science, 5009: 403-409.
- Zhan J and Jun YB, 2010. Soft BL-Algebras Based on Fuzzy Sets, Computers and Mathematics with Applications, 59 (6): 2037-2046.
- Zhan J and Xu Y, 2011. Soft Lattice Implication Algebras Based on Fuzzy Sets, Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics, 40 (4): 483-492.

## New Travelling Wave Solutions for Time-Space Fractional Liouville and Sine-Gordon Equations

Orkun TAŞBOZAN<sup>1</sup>, Ali KURT<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** In this paper, the authors discussed the new wave solutions of time-space fractional Liouville and Sine-Gordon equations by using a reliable analytical method called sub-equation method. The fractional derivatives of considered equations are handled in conformable sense. Conformable derivative which is an easy and applicable type of fractional derivative, satisfies basic properties of known derivative with integer order such as Leibniz rule, quotient rule, chain rule. These properties of conformable derivative superior to other popular definitions on obtaining analytical solutions of fractional equations.

**Keywords:** Conformable fractional derivative; Sub-Equation method; Liouville equation; Sine-Gordon; Wave Solutions.

## Zaman Konum Kesirli Liouville ve Sine-Gordon Denklemlerinin Yeni Dalga Çözümleri

**ÖZ:** Bu makalede, yazarlar alt denklem yöntemi olarak adlandırılan güvenilir bir yöntem kullanarak zaman-uzay kesirli Liouville ve Sine-Gordon denklemlerinin yeni dalga çözümlerini elde ettiler. Kullanılan denklemlerde mevcut olan kesirli mertebeden türevler, conformable anlamında ele alınmıştır. Kolay, uygulanabilir olan conformable türevi, bilinen türevin sağladığı Leibniz Kuralı, bölüm kuralı, zincir kuralı gibi kuralları sağlar. Bu özellikler conformable kesirli türeve diğer popüler türevler karşısında bir avantaj sağlamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Conformable Kesirli Türev, Liouville Denklemi, Sine Gordon Denklemi, Dalga Çözümü, Alt Denklem Yöntemi.

<sup>1</sup> Orkun TAŞBOZAN (0000-0001-5003-6341), Ali KURT (0000-0002-0617-6037), Mustafa Kemal University, Faculty of Science and Art, Department of Mathematics, Hatay, Turkey  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Orkun TAŞBOZAN, otasbozan@mku.edu.tr

## INTRODUCTION

Obtaining the analytical solutions of partial differential equations with arbitrary order is very important in the last decades because of the applications of this subject in many different areas such as physics, engineering, social, biological, chemical sciences and etc. Therefore, many scientists studied to get the analytical solutions of fractional partial differential equations. The popular fractional derivatives such as Riemann-Liouville and Caputo do not satisfy some basic properties. For instance, the Riemann-Liouville derivative of a real constant is not equal to zero but Caputo derivative satisfies this property. Both of these definitions do not satisfy the fractional derivative rule for the product (and quotient) of two functions. Similarly, both definitions do not satisfy the chain rule. Moreover, these definitions do not satisfy  $D^\theta D^\phi(\omega) = D^{\theta+\phi}(\omega)$  generally. Also, Caputo definition is limited because it is assumed that the function must be differentiable (Cenesiz et al., 2017).

Due to these limitations, the scientists studied to state a new type of arbitrary derivative which satisfies all the rules above. Khalil et al. introduced a new definition, called conformable fractional derivative, which is simple, well behaved, applicable, efficient fractional derivative and fractional integral definition (Khalil et al., 2014). This new definition fulfils the basic classical properties which cannot be satisfied by Riemann-Liouville and Caputo definitions.

**Definition 1.** Let  $g : (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$  be a function. The  $\alpha$ -th order conformable fractional derivative of function  $g$  is defined as

$$D_t^\alpha g(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{g(t + \varepsilon t^{1-\alpha}) - g(t)}{\varepsilon}$$

for all  $t \in (0, 1]$ ,  $0 < \alpha < 1$  (Khalil et al., 2014).

**Definition 2.** Let  $a \geq 0$ ,  $t \geq a$ ,  $g$  be a function defined on  $(a, t]$  and  $\alpha \in \mathbb{R}$ . Then, the  $\alpha$ -th order fractional integral of function  $g$  is defined as (Khalil et al., 2014),

$${}_t I_a^\alpha g(t) = \int_a^t \frac{g(x)}{x^{1-\alpha}} dx.$$

This new definition (Khalil et al., 2014; Kurt et al., 2017) satisfies the following properties.

**Theorem 1.1.** Let  $0 < \alpha \leq 1$  and  $f, g$  be  $\alpha$ -th order differentiable at  $t \in (0, \infty)$ . Then

- a)  $T_\alpha(xf + yg) = xT_\alpha(f) + yT_\alpha(g)$ , for all  $x, y \in \mathbb{R}$ .
- b)  $T_\alpha(t^m) = mt^{m-\alpha}$  for all  $m \in \mathbb{R}$ .
- c)  $T_\alpha(\rho) = 0$  for all constant functions  $g(t) = \rho$ .
- d)  $T_\alpha(fg) = fT_\alpha(g) + gT_\alpha(f)$ .
- e)  $T_\alpha\left(\frac{f}{g}\right) = \frac{gT_\alpha(f) - fT_\alpha(g)}{g^2}$ .
- f) If, in addition to  $f$  is differentiable, then  $T_\alpha(f)(t) = t^{1-\alpha} \frac{df}{dt}$ .

The applicability, effectiveness and convenience of these new type derivative and integral have attracted many researchers. For example, invariant subspace method is considered by Hashemi (Hashemi, 2018) to get the analytical solutions of various conformable differential equations. Kaplan and Ozer used Hirota's method to obtain analytical solutions of (2 + 1)-dimensional nonlinear evolution equation (Kaplan and Ozer, 2018). The modified Kudryashov method is used by Kumar et al. (Kumar et al., 2018) to get analytical solitary wave solutions for the variety of fractional Boussinesq-like equations. First integral method is employed to get analytical solutions for conformable differential equations (Ilie et al., 2018). Analytical solutions of fractional Schrodinger equation are extracted by Hosseini et al. (Hosseini et al., 2017) with the aid of the improved  $\tanh(\phi(\eta)/2)$ -expansion method and the exp function method.

## MATERIALS AND METHODS

In this section, we give a short description of sub-equation method (Zhang and Zhang, 2011). Consider the following fractional differential equation of the form

$$P(u, D_t^\alpha u, D_x^\beta u, D_t^{2\alpha} u, D_x^{2\beta} u, \dots) = 0 \quad (1)$$

where all fractional derivatives are conformable fractional derivative. Let explain the method step by step as follows.

**Step 1:** Applying the wave transformation,

$$u(x, t) = U(\xi), \quad \xi = m \frac{x^\beta}{\beta} + k \frac{t^\alpha}{\alpha} \quad (2)$$

where  $m, k$  are arbitrary constants. Now we can rearrange Equation (1) in form of the following nonlinear ODE by using chain rule (Abdeljawad, 2015):

$$G(U, U', U'', \dots) = 0 \quad (3)$$

where prime shows the integer order derivative with respect to  $\xi$ .

**Step 2.** Let us consider that Equation (3) has one solution in the following form

$$U(\xi) = \sum_{i=0}^N a_i \varphi^i(\xi), \quad a_N \neq 0 \quad (4)$$

where  $a_i (0 \leq i \leq N)$  are constant coefficients to be determined later.  $N$  is an integer which can be calculated by balancing principle terms in Equation (3) and  $\varphi(\xi)$  satisfies the ODE in the form

$$\varphi'(\xi) = \sigma + (\varphi(\xi))^2 \quad (5)$$

where  $\sigma$  is a constant. In the following, we provide some analytical solutions for the Equation (5)



$$\varphi(\xi) = \begin{cases} -\sqrt{-\sigma} \tanh(\sqrt{-\sigma}\xi), & \sigma < 0 \\ -\sqrt{-\sigma} \coth(\sqrt{-\sigma}\xi), & \sigma < 0 \\ \sqrt{\sigma} \tan(\sqrt{\sigma}\xi), & \sigma < 0 \\ \sqrt{\sigma} \cot(\sqrt{\sigma}\xi), & \sigma < 0 \\ -\frac{1}{\xi + \varpi}, \varpi \text{ is a cons.}, & \sigma = 0 \end{cases} \quad (6)$$

**Step 3.** Substituting Equations (4) and (5) into Equation (3) and setting the coefficients of  $\varphi^i(\xi)$  to zero, a nonlinear algebraic system respect to  $a_i$  ( $i = 0, 1, \dots, N$ ) is obtained.

**Step 4.** Finally, substituting the obtained constants from the nonlinear algebraic system and the solutions (6) into Equation (4) we obtain the analytical solutions for Equation (1).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Wave Solutions For Conformable Fractional Liouville Equation

Consider the following fractional Liouville equation:

$$D_x^\beta D_t^\alpha u + e^u = 0, \quad t \geq 0, \quad 0 < \alpha, \beta \leq 1 \quad (7)$$

Using the chain rule (Abdeljawad, 2015) with the aid of wave transform

$$\xi = m \frac{x^\beta}{\beta} + k \frac{t^\alpha}{\alpha} \quad \text{and } u = U(\xi) \text{ we get}$$

$$mkU_{\xi\xi} + e^u = 0. \quad (8)$$

Then making following transformation

$$U = \ln V \quad (9)$$

in the Equation (8) turns into following ordinary differential equation

$$mk(V_{\xi\xi}V - (V_\xi)^2) + V^3 = 0. \quad (10)$$

Using balancing principle in Equation (10), we obtain  $N = 2$ . Thus we can write

$$V(\xi) = a_0 + a_1 \varphi + a_2 \varphi^2. \quad (11)$$

Subrogating Equation (11) with Equation (5) into Equation (10), we collect the coefficients of power of  $\varphi$  and equate them to zero:

$$\begin{aligned}\varphi^0 : a_0^3 - a_1^2 km\sigma^2 + 2a_0 a_2 km\sigma^2 &= 0, \\ \varphi^1 : 3a_0^2 a_1 + 2a_0 a_1 km\sigma - 2a_1 a_2 km\sigma^2 &= 0, \\ \varphi^2 : 3a_0 a_1^2 + 3a_0^2 a_2 + 8a_0 a_2 km\sigma - 2a_2^2 km\sigma^2 &= 0, \\ \varphi^3 : a_1^3 + 6a_0 a_1 a_2 + 2a_0 a_1 km + 2a_1 a_2 km\sigma &= 0, \\ \varphi^4 : 3a_1^2 a_2 + 3a_0 a_2^2 + a_1^2 km + 6a_0 a_2 km &= 0, \\ \varphi^5 : 3a_1 a_2^2 + 4a_1 a_2 km &= 0, \\ \varphi^6 : a_2^3 + 2a_2^2 km &= 0.\end{aligned}$$

Solving this set of algebraic equations with the help of Mathematica, we get

$$\begin{aligned}a_0 &= -2km\sigma, \\ a_1 &= 0, \\ a_2 &= -2km.\end{aligned}\tag{12}$$

Using the equalities (12) along with the wave transform  $\xi = m \frac{x^\beta}{\beta} + k \frac{t^\alpha}{\alpha}$  and (9) yields

the following travelling wave solutions

$$\begin{aligned}u_1(x, t) &= \ln \left( -2km\sigma + 2km\sigma \tanh \left( \sqrt{-\sigma} \left( k \frac{t^\alpha}{\alpha} + m \frac{x^\beta}{\beta} \right) \right)^2 \right), \\ u_2(x, t) &= \ln \left( -2km\sigma + 2km\sigma \coth \left( \sqrt{-\sigma} \left( k \frac{t^\alpha}{\alpha} + m \frac{x^\beta}{\beta} \right) \right)^2 \right), \\ u_3(x, t) &= \ln \left( -2km\sigma - 2km\sigma \tan \left( \sqrt{\sigma} \left( k \frac{t^\alpha}{\alpha} + m \frac{x^\beta}{\beta} \right) \right)^2 \right), \\ u_4(x, t) &= \ln \left( -2km\sigma - 2km\sigma \cot \left( \sqrt{\sigma} \left( k \frac{t^\alpha}{\alpha} + m \frac{x^\beta}{\beta} \right) \right)^2 \right), \\ u_5(x, t) &= \ln \left( -\frac{2km}{\left( k \frac{t^\alpha}{\alpha} + m \frac{x^\beta}{\beta} + \omega \right)^2} \right).\end{aligned}$$

### Wave Solutions For Conformable Fractional Sine-Gordon Equation

Let consider the following conformable fractional Sine-Gordon equation:

$$D_t^{2\alpha}u - D_x^{2\beta} + \sin u = 0, \quad t \geq 0, \quad 0 < \alpha, \beta \leq 1 \quad (13)$$

Similarly applying the chain rule (Abdeljawad, 2015) and wave transform yield

$$(k^2 - m^2)U_{\xi\xi} + \sin u = 0. \quad (14)$$

Considering following transform

$$V = e^{iU} \quad (15)$$

in Equation (14) yields,

$$2(k^2 - m^2)(V_{\xi\xi}V - (V_\xi)^2) + V^3 - V = 0. \quad (16)$$

Balancing the highest order derivative term  $V_{\xi\xi}$  with nonlinear term  $V^3$  in Equation (16), we get  $N = 2$ , thus we can write

$$V(\xi) = a_0 + a_1 \varphi + a_2 \varphi^2. \quad (17)$$

Substituting Equation (17) using Equation (5) into Equation (16), arranging the coefficients of  $\varphi$  and equating them to zero led to an algebraic equations set of  $a_0, a_1, a_2, m$  as follows:

$$\varphi^0: -a_0 + a_0^3 - 2a_1^2 k^2 \sigma^2 + 4a_0 a_2 k^2 \sigma^2 + 2a_1^2 m^2 \sigma^2 - 4a_0 a_2 m^2 \sigma^2 = 0,$$

$$\varphi^1: -a_1 + 3a_0^2 a_1 + 4a_0 a_1 k^2 \sigma - 4a_0 a_1 m^2 \sigma - 4a_1 a_2 k^2 \sigma^2 + 4a_1 a_2 m^2 \sigma^2 = 0,$$

$$\varphi^2: 3a_0 a_1^2 - a_2 + 3a_0^2 a_2 + 16a_0 a_2 k^2 \sigma - 16a_0 a_2 m^2 \sigma - 4a_2^2 k^2 \sigma^2 + 4a_2^2 m^2 \sigma^2 = 0,$$

$$\varphi^3: a_1^3 + 6a_0 a_1 a_2 + 4a_0 a_1 k^2 - 4a_0 a_1 m^2 + 4a_1 a_2 k^2 \sigma - 4a_1 a_2 m^2 \sigma = 0,$$

$$\varphi^4: 3a_1^2 a_2 + 3a_0 a_2^2 + 2a_1^2 k^2 + 12a_0 a_2 k^2 - 2a_1^2 m^2 - 12a_0 a_2 m^2 = 0,$$

$$\varphi^5: 3a_1 a_2^2 + 8a_1 a_2 k^2 - 8a_1 a_2 m^2 = 0,$$

$$\varphi^6: a_2^3 + 4a_2^2 k^2 - 4a_2^2 m^2 = 0.$$

Employing computer software Mathematica to obtain the solutions of this system yields the following solution sets.

Set 1:

$$a_0 = 0,$$

$$a_1 = 0,$$

$$a_2 = \frac{1}{\sigma},$$

$$m = \pm \frac{\sqrt{1 + 4k^2 \sigma}}{2\sqrt{\sigma}}.$$

Set 2:

$$\begin{aligned} a_0 &= 0, \\ a_1 &= 0, \\ a_2 &= -\frac{1}{\sigma}, \\ m &= \pm \frac{\sqrt{-1+4k^2\sigma}}{2\sqrt{\sigma}}. \end{aligned}$$

The solutions fractional Sine-Gordon equation (13) corresponding to above solutions sets are

$$u_{1,2}(x,t) = \arccos \left( \frac{1}{2} \left( -\coth \left( \sqrt{-\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 - \tanh \left( \sqrt{-\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 \right) \right),$$

$$u_{3,4}(x,t) = \arccos \left( \frac{1}{2} \left( \cot \left( \sqrt{\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 + \tan \left( \sqrt{\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 \right) \right),$$

$$u_{5,6}(x,t) = \arccos \left( \frac{1}{2} \left( \coth \left( \sqrt{-\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{-1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 + \tanh \left( \sqrt{-\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{-1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 \right) \right),$$

$$u_{7,8}(x,t) = \arccos \left( \frac{1}{2} \left( -\cot \left( \sqrt{\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{-1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 - \tan \left( \sqrt{\sigma} \left( \frac{kt^\alpha}{\alpha} \pm \frac{x^\beta \sqrt{-1+4k^2\sigma}}{2\beta\sqrt{\sigma}} \right) \right)^2 \right) \right).$$

To best of our knowledge all the obtained solutions are firstly seen in the literature. The solutions show that the method is applicable,

reliable and accurate for conformable differential equations.

## REFERENCES

- Abdeljawad T, 2015. On conformable fractional calculus. *Journal of computational and Applied Mathematics*, 279:57-66.
- Cenesiz Y, Tasbozan O, Kurt A, 2017. Functional Variable Method for conformable fractional modified KdV-ZK equation and Maccari system. *Tbilisi Mathematical Journal*, 10: 117-125.
- Hashemi MS, 2018. Invariant subspaces admitted by fractional differential equations with conformable derivatives. *Chaos, Solitons and Fractals*, 107: 161-169.
- Hosseini K, Manafian J, Samadani F, Foroutan M, Mirzazade, M, Zhou Q, 2017. Resonant Optical Solitons with Perturbation Terms and Fractional Temporal Evolution Using Improved tanh ( $\mathcal{O}(n)/2$ ) - Expansion Method and Exp Function Approach. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 158:933-939.
- Ilie M, Biazar J, Ayati Z, 2018. The first integral method for solving some conformable fractional differential equations. *Optical and Quantum Electronics*, 50: 55.
- Kaplan M, Ozer MN, 2018. Multiple-soliton solutions and analytical solutions to a nonlinear evolution equation. *Optical and Quantum Electronics*, 50:2.
- Khalil R, Horani A, Yousef A, Sababheh M, 2014. A new definition of fractional derivative. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 264: 65-70.
- Kumar D, Darvishi MT, Joardar AK, 2018. Modified Kudryashov method and its application to the fractional version of the variety of Boussinesq-like equations in shallow water. *Optical and 2 Quantum Electronics*, 50: 128.
- Kurt A, Tasbozan O, Baleanu D, 2017. New solutions for conformable fractional Nizhnik– Novikov–Veselov system via  $G'/G$  expansion method and homotopy analysis methods. *Optical and Quantum Electronics*, 49: 333.
- Zhang S, Zhang HQ, 2011. Fractional sub-equation method and its applications to nonlinear fractional PDEs. *Physics Letters A*, 375: 1069-





## Lidokain, Bupivakain ve Bunların Karışımının Meyve Sineklerinde Ömür Uzunluğu Üzerine Olan Etkisi\*

Hakan AŞKIN<sup>1</sup>, Ümmügülsün TÜKENMEZ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, farklı özelliklere sahip iki anesteziik maddenin *Drosophila melanogaster*'de (meyve sineği) ömür uzunluğu üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu canlıda lokal anesteziik maddelerin etkilerine yönelik oldukça az sayıda çalışma mevcuttur. Bu amaçla üçüncü evre larvalara lokal anesteziik maddelerin farklı dozları (% 0.0625, % 0.125, % 0.25 ve % 0.5) uygulanmıştır. Kontrol ve uygulama gruplarından elde edilen verilerdebu maddelere maruz kalan larvalardan gelişen ergin sineklerin ömür uzunluğueğişikliklerine neden olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar lidokain ve bupivakain uygulamalarının dişi bireylerde ömür uzunluğunu kontrole göre arttırdığını ortaya çıkarmıştır (p<0.05). Bu iki lokal anesteziik maddenin karışımı ise ortalama ömür uzunluğu ve maksimum ortalama ömür uzunluğu üzerine olumlu etki göstermemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bupivakain, *Drosophila melanogaster*, lidokain, ömür uzunluğu.

## The Effect of Lidocaine, Bupivacaine and Their Mixture on the Life-span of Fruit Flies

**ABSTRACT:** In this study, the effects of two anesthetic agents with different properties on the life span of *Drosophila melanogaster* (fruit-fly) were investigated. There are very few studies on the effects of local anesthetics in this organism. For this purpose, different doses of the local anesthetic agents (0.0625 %, 0.125 %, 0.25 % and 0.5 %) were applied to third stage larvae. The data obtained from control and test groups showed that there were changes in the longevity of adults flies which grew from larvae to exposed to these agents. The present results elucidated that although lidocaine and bupivacaine applications increased life span in parallel with an increase in dose in female individuals compared to control (p<0.05). The mixture of these two local anesthetics affected adversely mean life span, maximum mean life span.

**Keywords:** Bupivacaine, *Drosophila melanogaster*, lidocaine, the life span.

<sup>1</sup> Hakan Askin (0000-0003-3248-759X), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Ummugulsun Tukenmez (0000-0002-3224-1920), Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Ankara Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hakan AŞKIN, haskin@atauni.edu.tr

\* Bu çalışma Ümmügülsüm Tükenmez'in Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür. Makale 3-7 Eylül 2012 tarihinde İzmir'de düzenlenen 21. Ulusal Biyoloji Kongresinde poster olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Yaşlanma, çevresel faktörlerin etkisiyle canlı üzerinde yapısal ve işlevsel değişmelere yol açarak organizmayı ölüme götüren olaylar toplamı olarak tanımlanabilir (Cankurtaran, 2010). Bugünkü bilgiler yaşlanmanın dinamik ve şekillendirilebilir bir süreç olduğunu, gelişme ve yaşlanma süresinin sadece genlerle değil aynı zamanda çevresel ve epigenetik etkilerle kontrol edildiğini göstermektedir (Helfand ve Inouye, 2002; Plantamp ve ark., 2017). Canlıların ömür uzunluklarının çevresel faktörlerden etkilendiği (Parsons ve ark., 1973) ve stres faktörlerine karşı direncin artmasının popülasyonun yaşlanma sürecini uzattığı bilinmektedir (Bourg ve ark., 2001). Yaşlanma, oldukça karmaşık bir olay olduğundan yaşlanmanın temel özelliklerini açıklamak için tek bir mekanizmanın varlığı yeterli değildir (Nalbant, 2006).

Halk arasında meyve sineği veya sirke sineği olarak bilinen *Drosophila melanogaster*, yaşlanma genetiği çalışmalarında en çok kullanılan model organizmalardan birisidir (Plantampa ve ark., 2017). *Drosophila*'da ömür uzunluğunu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bu faktörleri iç ve dış faktörler olarak iki büyük gruba ayırmak mümkündür. İç faktör olarak anasal yaş, yumurta üretimi, genetik yapı ve eşey tipi farklılığı sayılabilir. Dış faktörler ise beslenme, radyasyon, popülasyon yoğunluğu, sıcaklık ve ışık başlıkları altında toplanabilir (Altun, 2007; Altun ve ark., 2011) Dış faktörler arasında sayılan beslenme faktörü böceklerin ömür uzunluğunu önemli derecede etkilemektedir. Örneğin, kültür ortamına karbonhidrat kaynağı olarak sukroz yerine galaktoz konulduğunda *Drosophila*'ların ömür uzunlukları kısalmıştır (Jordens ve ark., 1999). Sadece sukroz+agar'la beslenen *Drosophila subobscura* popülasyonunun standart ortamda beslenenlerden yaklaşık %50 daha kısa ortalama ömür uzunluğuna sahip oldukları bulunmuştur (Bozcuk, 1970). Bir liken türü olan *Usnea longissima*, *D. melanogaster* popülasyonlarında düşük konsantrasyonda ömür uzunluğunda artış, yüksek konsantrasyonda ise ömür uzunluğunda bir azalma göstermiştir (Altun, 2007). Başka bir çalışmada ise *Porphyra* (porphyran)'dan izole edilen polisakkaritlerin ömür uzunluğunu ve yaşam kabiliyetini arttırdığı belirlenmiştir (Zhao ve ark., 2008). Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda

da beslenmenin *Drosophila* üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Örneğin, dünya üzerinde nadir olarak bulunan Cerium elementinin *Drosophila*'da ortalama ömür uzunluğu, maksimum ömür uzunluğu ve fertilité üzerine etkileri incelenmiş ve Seryum'un artan konsantrasyonlarının her üç parametre içinde olumsuz etkileri rapor edilmiştir (Huang ve ark., 2010). Özellikle soya ve ürünlerinde bol miktarda bulunan ve östrojenik aktivitesinden dolayı alternatif tıpta da yaygın bir şekilde kullanılmakta olan genistein *D. melanogaster*'de artan konsantrasyonlarda ömür uzunluğunu önemli ölçüde azaltmıştır (Altun ve ark., 2011). Beslenme yoluyla *D. melanogaster*'e anestezi maddelerinin ilk uygulaması 2009 yılında gerçekleşmiştir. Bu çalışmada lidokain, prilonest ve septanest isimli anestezi maddelerin bir *in vivo* test sistemi olan somatik mutasyon ve rekombinasyon testi (SMART) ile genotoksisiteleri araştırılmıştır (Schneider ve ark., 2009). Araştırma sonucunda yalnızca prilonestin somatik hücrelerde genotoksik aktivite sergilediği, lidokain ve septanestin ise herhangi bir gen veya kromozomal mutasyona yol açmadığı bildirilmiştir.

Lokal anestezi maddeler, uygun dozlarda verildiklerinde uygulama yerinde sinir iletimini geçici olarak bloke eden maddelerdir. Günümüzde çok sayıda lokal anestezi geliştirilerek hekimliğin hizmetine sunulmuştur. Bunlar kokain, prokain, tetrakain, tutakain, butakain ester, lidokain, prilokain, bupivakain, mepivakain amid, fenokain ve dipiridon gibi çok sayıda olup anestezi amaçla kullanılmaktadır (Doğan, 1999).

Amid grubu bir lokal anestezi olan lidokain (xylocaine, lignocaine, 1948), klinik uygulamalarda ilk kullanılan maddedir (Şekil 1). Etki gücünün fazlalığı, etki sürecinin hızlı olması ve yeteri kadar etkisinin sürmesi nedenleriyle en sık kullanılan lokal anestezi klerden birisidir (Ragab ve Fathy, 2018). Yaygın kullanımından dolayı doz aşımı vakalarına sıklıkla rastlanabilir ve sistemik intoksikasyona neden olabilirler. Bu durumlarda merkezi sinir sisteminde (MSS) ve kardiyovasküler sistemde toksisite gözlemlenebilir (Çelik ve ark., 2008).

Amid grubu bir başka lokal anestezi olan bupivakain (marcaine, carbostesin, sensorcaine, 1963), (Şekil 2), cilt altına, periferik sinir bloklarına,

epidural ve spinal anestezi şeklinde uygulanmaktadır (Kayhan, 1997). Bupivakain lokal anestetik ajanlar içinde yan etkileri en iyi bilinen, uzun etki süreli ve kardiyovasküler toksisitesi en fazla olan lokal anestetiktir (Rachel ve Markham, 2000). Yüksek doz uygulandığında hipotansiyona, miyokard depresyonuna, dilde uyuşmaya, sersemlik haline, baş dönmesine, bulanık görmeye, tremor ve bunları takip eden uyku haline, bilinç kaybına ve solunum durması gibi yan etkilere sahip olduğu bildirilmiştir (Mycek ve ark., 1998; Angerame ve ark., 2018).

## MATERYAL VE YÖNTEM

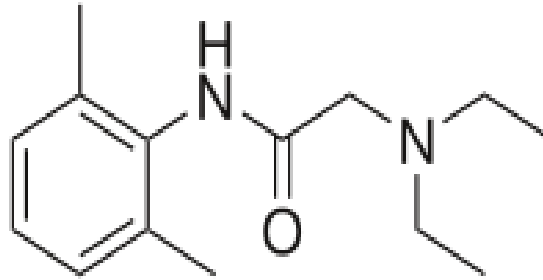
### Kullanılan Organizma ve Yaşam Koşulları

Deneylerimizde kullandığımız organizma dişi Oregon R soyu *Drosophila melanogaster* (*Drosophila* erkeklerinde rekombinasyon görülmez) böceklerin

Diptera takımı, Drosophilidae familyasına aittir. Yabani tiplerde kahverengi-gri vücut rengi, yuvarlak kırmızı göz ve uzun kanat fenotipi gözlenir (Uysal ve ark., 2006). Deneyde kullanılan bütün stok kültürler ve kurulan deney sistemleri  $25\pm 1^\circ\text{C}$  sıcaklık ve %40-60 bağıl nem içeren ortamlarda ve sürekli karanlık koşullarda Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde Genetik Araştırma Laboratuvarı'nda tutuldu. Çalışmalar sırasında sinekler sadece çaprazlama, aktarma, virjin toplama ve larva toplama işlemleri için aydınlık ortama alındı.

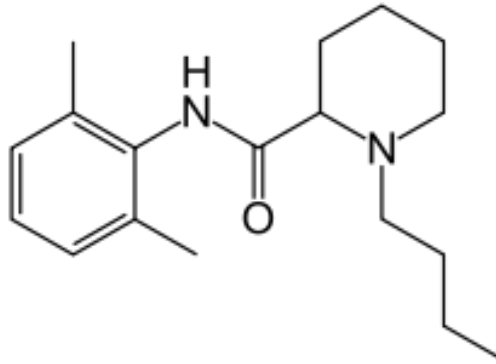
### Kimyasal Bileşikler

Lidokain [CAS No. 137-58-6, Jetmonal® (lidokain HCl % 2.20 mg/ml NaCl 4.6 mg/ml)] ve Bupivakain [CAS No. 18010-40-7, Marcaine® (Bupivakain HCl % 0.5, 5 mg/ml NaCl 8 mg/ml)] maddeleri Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Anesteziyoloji Bölümü'nden temin edildi.



Şekil 1. Lidokainin kimyasal yapısı

Instant *Drosophila* besiyeri Sigma® Şirketinden satın alındı. LIDO ve BUPİ bileşikleri % 0.9 NaCl içeren fizyolojik su ile seyreltildi.



Şekil 2. Bupivakainin kimyasal yapısı

Bu lokal anestezipler ve karışımları dört farklı konsantrasyonda (% 0.0625; % 0.125; % 0.25; % 0.5)

test edildi (Schneider ve ark., 2009). Hazırlanan tüm konsantrasyonlar Çizelge 1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Bu çalışma için kullanılan farklı besi ortamlarının içeriği

Besiyeri No	Besi ortam içerikleri	
	LIDO (%)	BUPI (%)
Kontrol (% 0.9 NaCl)	— —	— —
LIDO I	0.0625	— —
LIDO II	0.125	— —
LIDO III	0.25	— —
LIDO IV	0.5	— —
BUPI I	— —	0.0625
BUPI II	— —	0.125
BUPI III	— —	0.25
BUPI IV	— —	0.5
LIDO I + BUPI I	0.0625	0.0625
LIDO II + BUPI II	0.125	0.125
LIDO III + BUPI III	0.25	0.25
LIDO IV + BUPI IV	0.5	0.5

### 72 ± 4 Saatlik (üçüncü evre) Larvalara LIDO ve BUPI’nin Uygulanması

Aynı yaşta sinekler elde etmek için ergin sinekler 25’erli gruplar halinde Standart *Drosophila* Besiyeri (SDB) içeren şişelere alındı. Yaklaşık olarak 9-10 gün sonra yeni bireyler elde edildi. Virgin dişiler ve yeni nesil erkekler SDB içeren şişelerde ayrı ayrı toplandı. Daha sonra bu sinekler besiyerlerinde ayrı gruplar halinde çaprazlandı.

Virgin dişilerle erkeklerin çaprazlanmasıyla elde edilen yumurtalar bira mayası ile zenginleştirilmiş standart bir ortamda 8 saat süreyle toplandı (Graf ve Van Schaik 1992). Standart çaprazlamadan elde edilen üç günlük larvalar 9’ar ml test solüsyonları ile sulandırılmış 4.5 g kuru *Drosophila* Medium (IDM) içeren şişelere aktarıldı.

Larvalar gelişimlerinin geri kalan kısmı için bu ortamda beslendiler (yaklaşık olarak 48 saat). Hayatta kalan larvaların pupa evresine geçişi ile beslenme sonlandı. Her bileşik ile üç deney yapıldı. Larvalar test bileşiklerinin farklı konsantrasyonları ile beslendi. Ayrıca, % 0.9’luk fizyolojik su kontrol olarak 72 ± 4 saatlik larvalara aynı şekilde uygulandı.

### Ömür Uzunluğu Çalışmaları

Test bileşenlerinin larvalara uygulanmasına müteakip pupadan yeni çıkan bireyler eter ile bayıltılarak dişi sinekler ayrılarak standart IDM içeren dört kültür şişesinin her birine 25’er adet (toplam 100 sinek) dişi sinek konuldu. Böylece sinekler hemen hemen aynı yaşta oldular. Sineklerin sayısı her sabah ve her akşam kontrol edildi ve ölü sineklerin sayısı kayıt edilerek besiyerlerinden uzaklaştırıldı. Besi ortamları her üç günde bir yenilendi. Uygulama son birey ölünce sonlandırıldı. Ortalama ömür uzunluğu (=Mean Life Span: MLS) hayatta kalan sineklerin sayısı % 50’ye ulaştığı gün olarak, maksimum ortalama ömür uzunluğu (Maximum Mean Life Span: MMLS) ise yine hayatta kalan sineklerin sayısı % 10’a ulaştığı gün olarak belirlendi (Huang ve ark., 2010).

### İstatistik Analizler

Kontrol ve uygulama gruplarının ortalama ömür uzunluğu değerlerini karşılaştırmak için tek yönlü varyans analizi ve Duncan’ın çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır. İstatistiksel değerlendirmelerde p<0.05 değeri dikkate alınmıştır. Bunun için SPSS (SPSS INC., USA) 16 programı kullanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada lidokain, bupivakain ve karışımlarının farklı konsantrasyonlarının *D. melanogaster*'de ömür uzunluğu üzerine etkileri incelenmiştir.

### LİDO'nun Ömür Uzunluğu Üzerine Etkisi

Deneylerimizde kullandığımız lidokain dişi sineklerde ortalama ömür uzunluğunu (MLS) konsantrasyon farklılığına göre değişik şekillerde etkilemiştir. Sonuçlar Çizelge 2'de gösterilmiştir.

LİDO III ve LİDO IV (yüksek konsantrasyonlar) uygulama gruplarımızda MLS değerleri sırasıyla 49 ve 53 gün olarak belirlenmiştir. Bu değerler kontrol grubuyla (44) kıyaslandığında MLS'de önemli bir artış gözlenmiştir ( $p<0.05$ ). Benzer bulgular maksimum ortalama yaşamda da (MMLS) görülmüştür. Kontrol grubu dişilerde maksimum ortalama ömür uzunluğu 57 gün olurken bu değer lidokain uygulamasının en yüksek dozu olan % 0.5 için 61 gün olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2).

**Çizelge 2.** Farklı LİDO konsantrasyonları ile beslenen *D. melanogaster* dişi bireylerinin ömür uzunluğundaki değişim

Lidokain konsantrasyonu (%)	Sineklerin sayısı	Ortalama ömür uzunluğu (MLS) $\pm$ SD	Maksimum ortalama ömür uzunluğu (MMLS) $\pm$ SD
	Dişi	Dişi	Dişi
0 (Kontrol)	100	44.33 $\pm$ 2.08 <sup>a</sup>	57.33 $\pm$ 4.72 <sup>a</sup>
LİDO I (0.0625)	100	42.33 $\pm$ 2.89 <sup>a</sup>	55.33 $\pm$ 3.51 <sup>a</sup>
LİDO II (0.125)	100	43.00 $\pm$ 2.8 <sup>a</sup>	56.00 $\pm$ 2.00 <sup>a</sup>
LİDO III (0.25)	100	49.33 $\pm$ 4.16 <sup>b</sup>	58.33 $\pm$ 2.52 <sup>a</sup>
LİDO IV (0.5)	100	53.33 $\pm$ 2.08 <sup>b</sup>	61.33 $\pm$ 2.51 <sup>a</sup>

\*Farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark ömür uzunluğu için önemlidir ( $p<0.05$ )

### BUPİ'nin Ömür Uzunluğu Üzerine Etkisi

Deneylerimizde kullandığımız ikinci madde olan bupivakainin dişi MLS üzerine etkisi incelendiğinde; en düşük doz olan BUPİ I'de MLS değeri, kontrol grubunun MLS değerine (44) göre azalmıştır ( $p<0.05$ ). Diğer dozlarda ise konsantrasyon artışına göre MLS değerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Sonuçlar

Çizelge 3'de görülmektedir. BUPİ'nin dişi bireylerin MMLS'ye etkisi MLS ile farklılık göstermiştir.

Kontrol grubunun MMLS değeri 57 gün iken; BUPİ I ve BUPİ II'de kontrole göre düşüş gözlenmiştir. Uygulama grupları ile kontrol grubu arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir ( $p<0.05$ ).

**Çizelge 3.** Farklı BUPİ konsantrasyonları ile beslenen *D. melanogaster* dişi bireylerinin ömür uzunluğundaki değişim

Bupivakain konsantrasyonu (%)	Sineklerin sayısı	Ortalama ömür uzunluğu (MLS) $\pm$ SD	Maksimum ortalama ömür uzunluğu (MMLS) $\pm$ SD
	Dişi	Dişi	Dişi
0 (Kontrol)	100	44.33 $\pm$ 2.08 <sup>a,b</sup>	57.33 $\pm$ 4.72 <sup>a</sup>
BUPİ I	100	40.33 $\pm$ 2.89 <sup>a</sup>	53.33 $\pm$ 2.08 <sup>a</sup>
BUPİ II	100	47.00 $\pm$ 3.00 <sup>b</sup>	54.33 $\pm$ 3.05 <sup>a</sup>
BUPİ III	100	49.67 $\pm$ 3.51 <sup>b,c</sup>	57.67 $\pm$ 4.04 <sup>a</sup>
BUPİ IV	100	53.67 $\pm$ 3.78 <sup>c</sup>	56.33 $\pm$ 2.52 <sup>a</sup>

\*Farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark ömür uzunluğu için önemlidir ( $p<0.05$ )

### LİDO + BUPİ'nin Ömür Uzunluğu Üzerine Etkisi

Deneilerimizde son olarak LİDO ve BUPİ karışımının ömür uzunluğu üzerindeki etkileri incelenmiştir (çizelge 1). Bu karışımın dişi bireylerdeki MLS'ye etkileri incelendiğinde kontrol grubunun MLS değerinin 44 gün olduğu gözlenmiştir. İlk uygulama grubunun (LİDO I + BUPİ I) MLS değerinde kontrol grubuna göre düşüş gözlenmiştir. İkinci uygulama (LİDO II + BUPİ II) dişi bireylerde MLS değerini diğer gruplara göre belirgin bir şekilde artırmıştır. Üçüncü uygulama (LİDO III + BUPİ III) grubunun MLS

değerinin kontrol grubu ile aynı olduğu gözlenmiştir. En yüksek konsantrasyonda ise (LİDO IV + BUPİ IV) ise MLS değerini kontrol grubuna göre artırmıştır; ancak en olumlu etki ikinci uygulama grubunda (LİDO % 0.125 + BUPİ % 0.125) gözlenmiştir. Ayrıca bu karışımın dişi bireylerdeki MMLS değerine etkisi incelendiğinde ise etkinin yine benzer şekilde olduğu görülmüştür. MMLS'yi en olumlu etkileyen uygulama grubu LİDO II + BUPİ II (% 0.125 + % 0.125) dir. Diğer uygulama gruplarında ise kontrol grubuna göre azalış gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4'te görülmektedir ( $p < 0.05$ ).

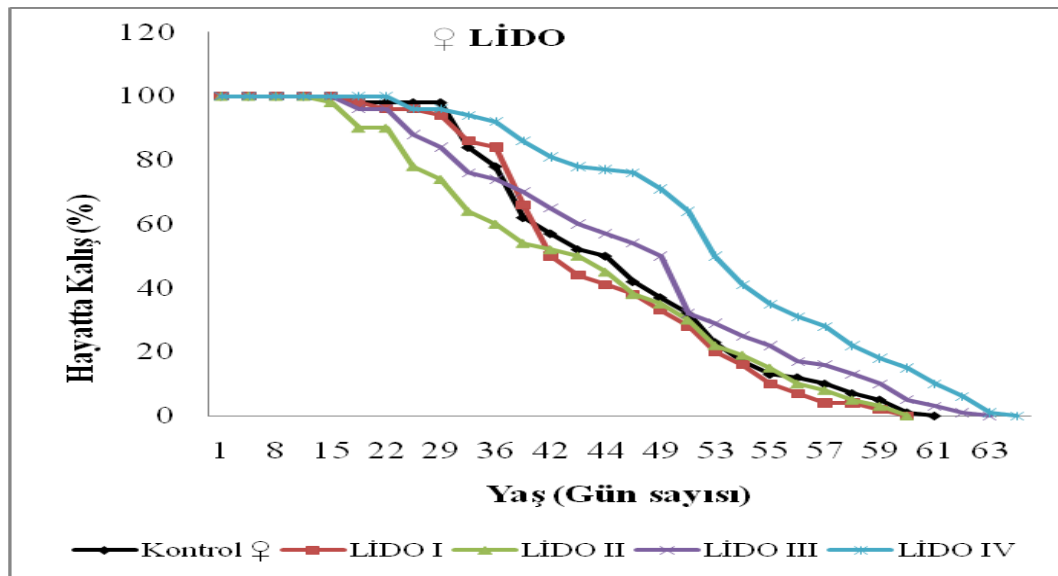
Çizelge 4. Farklı LİDO + BUPİ konsantrasyonları ile beslenen *D. melanogaster* dişi bireylerinin ömür uzunluğundaki değişim

LİDO+BUPİ konsantrasyonu (%)	Sineklerin sayısı	Ortalama ömür uzunluğu (MLS) ± SD	Maksimum ortalama ömür uzunluğu (MMLS) ± SD
	Dişi	Dişi	Dişi
0 (Kontrol)	100	44.33±2.08 <sup>a</sup>	57.33±4.72 <sup>a</sup>
LİDO I+BUPİ I	100	42.00±3.00 <sup>a</sup>	53.00±3.00 <sup>a</sup>
LİDO II+BUPİ II	100	53.33±4.51 <sup>b</sup>	57.67±2.52 <sup>a</sup>
LİDO III+BUPİ III	100	44.00±4.00 <sup>a</sup>	54.67±3.51 <sup>a</sup>
LİDO IV+BUPİ IV	100	47.33±5.51 <sup>a,b</sup>	56.33±1.53 <sup>a</sup>

\* Farklı harflerle gösterilen gruplar arasındaki fark ömür uzunluğu için önemlidir ( $p < 0.05$ )

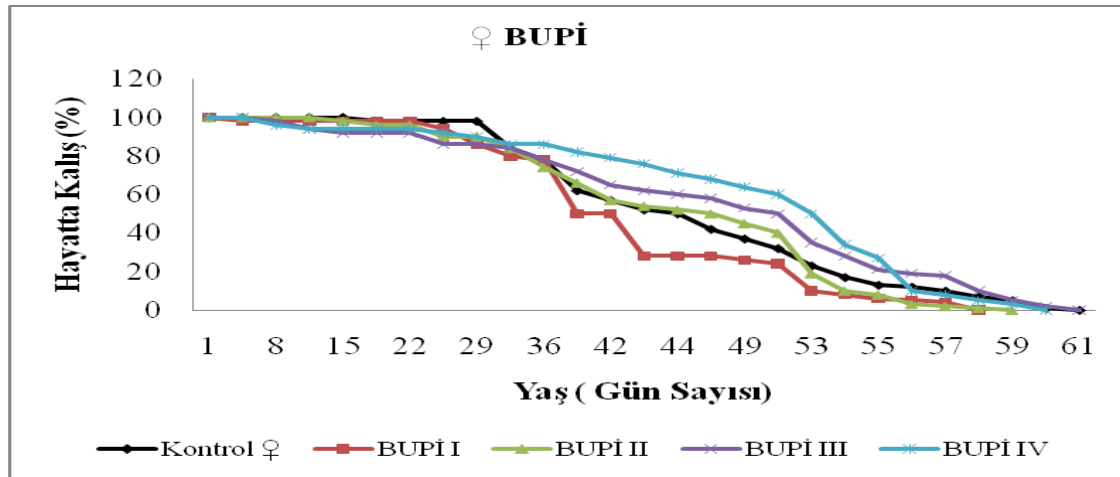
Lokal anestezi maddelerin dişi *Drosophila melanogaster*'in yaşam yüzdesi üzerine etkileri LİDO,

BUPİ ve MIX için sırasıyla Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te gösterilmiştir.

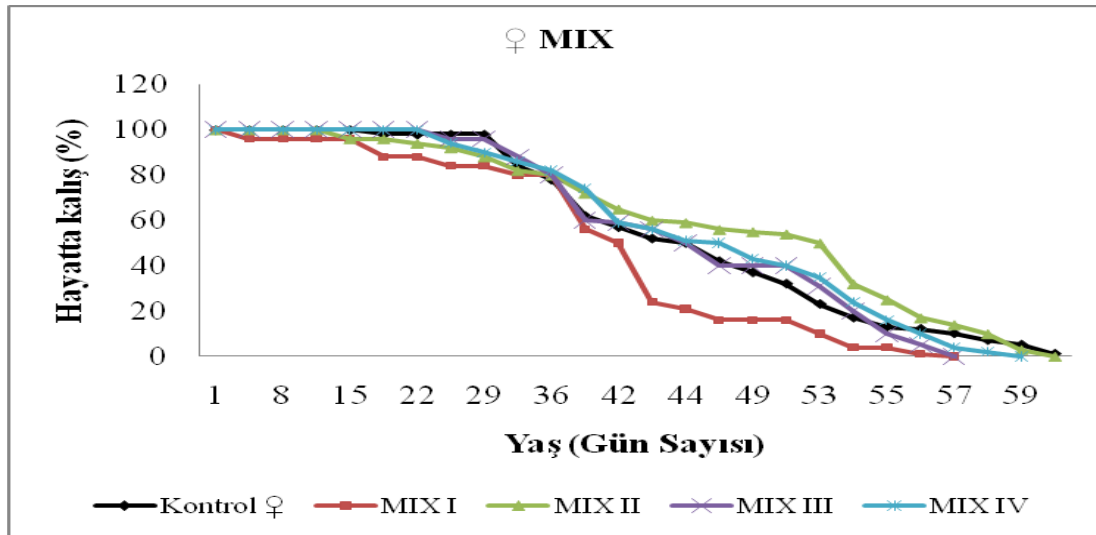


Şekil 3. LİDO'nun dişi bireylerde ömür uzunluğuna etkisi





Şekil 4. BUPI'nin dişi bireylerde ömür uzunluğuna etkisi



Şekil 5. LİDO + BUPI'nin dişi bireylerde ömür uzunluğuna etkisi

Çalışmalarımız esnasında ömür uzunluğunu etkileyebilecek iç ve dış faktörler sabit tutulmuştur. Bu şekilde aynı şartlarda yetiştirilen aynı genotipe sahip bireylerin ömür uzunluklarındaki sapmalara besi ortamına ilave edilen anesteziik maddelerin neden olduğu söylenebilir.

Yaptığımız literatür taramalarında, lidokain ve bupivakainin *Drosophila melanogaster*'in ömür uzunluğu üzerine etkisiyle ilgili sonuçlara rastlanmamıştır. Bu nedenle bulgularımız, farklı organizmalardaki anesteziik maddelerin etkileri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Deneylerden elde ettiğimiz bulgular, bazı araştırmacılar tarafından çeşitli organizmalar üzerinde yapılan bazı çalışmaların

sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Örneğin, lidokain, prilonest ve septanest isimli anesteziik maddelerin *Drosophila*'da bir *in vivo* test sistemi olan somatik mutasyon ve rekombinasyon testi (SMART) ile genotoksisiteleri araştırılmıştır (Schneider ve ark., 2009). Araştırma sonucunda yalnızca prilonest somatik hücrelerde genotoksik aktivite sergilediğini, lidokain ve septanest ise herhangi bir gen veya kromozomal mutasyona yol açmadığını bildirmişlerdir. Sprague Dawley sıçanlarında gebelik esnasında uygulanan lidokainin teratojenik ve toksikolojik etkilerini değerlendirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda yüksek dozlarda dahi lidokain belirgin bir toksikolojik veya teratojenik etki yapmamıştır (Ramazzotto ve ark., 1985).

Çalışmalarımızda kullandığımız lidokain ve bupivakainin de içinde bulunduğu anestezi maddelerinin antioksidan gibi davranabildikleri birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Lesnefsky ve ark., 1989; Günaydın, 2000; Lenfant ve ark., 2004).

Köpekler üzerinde yapılan bir çalışmada lidokainin, lipid peroksidasyon ürününün serbest bırakılmasını azaltarak miyokardiyal hücre zarını koruduğu bildirilmiştir (Lesnefsky ve ark., 1989). Bir başka çalışmada ise lidokain, bupivakain ve ropivakain lokal anestezi maddelerinin antioksidan potansiyelleri insan eritrosit hücrelerinde çalışılmıştır (Lenfant ve ark., 2004). *In vitro* olarak yapılan bu deneyde oksidatif strese maruz bırakılmış insan eritrosit hücre modelinde lidokainin antioksidan potansiyelinin fazla olduğu bildirilmiştir. Bu araştırmacılar, bu tür etkilerin mekanizmalarının tam olarak açık olmadığını ve hücre metabolizmasında, membran akışkanlığı ve polaritesinde veya iyon kanal sisteminde (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) meydana gelebilecek modifikasyonlar gibi çeşitli mekanizmaları içerebileceğini bildirmişlerdir. Dahası lokal anestezi ajanlarının antioksidan özellikleri kendilerinin doğallığına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine veya güçlerine göre farklılık gösterebilir.

Bupivakainin antioksidan özelliklerinin belirlenmesi amacıyla insan lökosit hücrelerine uygulanmıştır (Günaydın ve Demiryürek, 2003). Bu çalışmanın sonucunda, bupivakainin süperoksit, HOCl (hipokloröz asit) ve peroksinitriti temizleyici (süpürücü) etki gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar bupivakainin lökositlerden salınan ekstraselüler enzimleri ve süperoksit üretimini önemli derecede azaltarak veya NADPH oksidaz enzimini inhibe ederek bu etkiyi gösterdiğini belirtmişlerdir. Bizim elde ettiğimiz sonuçların nedeni de bu sebepler olabilir.

2,2-azobisdihydrochloride ile oluşturulmuş serbest radikal artışına karşı bupivakainin koruyucu bir etki

sağladığı bildirilmiştir (Lenfant ve ark., 1999). Ayrıca bupivakainin rat karaciğer mikrozomlarının lipid peroksidasyonu üzerinde antioksidan özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir (De Iulius ve ark., 2001).

Lidokain eritrositlerin şekillerini de değiştirerek eritrositlerin oksidasyona karşı direncini arttırabilir (Lenfant, 2004). Eğer eritrositlerin şekli değişirse yüzeyin serbest radikallere maruz kalması azalabilir. Ayrıca lidokain eritrosit membranı ile elektrostatik etkileşime girerek çift zarlı membran içine girebilir ve akışkanlığını değiştirebilir (Spinedi ve ark., 1989). Gerçekte, eğer lokal anestezi maddeleri membran akışkanlığını ve konformasyonunun değişimine neden olarak oksidatif strese karşı eritrositleri koruyabiliyorsa bu anestezi maddeler aynı etkiyi diğer hücreler içinde gösterebilirler. Klinik uygulamalarda bu özelliklerin etkilerini değerlendirmek için daha fazla araştırmaya gereksinim vardır. Diğer yandan bupivakainin de membran kutuplaşmasına neden olabilen membran stabilize edici özellikleri vardır (Seeman, 1972). Bu mekanizma oksidatif strese karşı bupivakainin koruyucu etkisi olarak düşünülebilir.

## SONUÇ

Mevcut çalışmamızın sonuçları, tek başına kullanılan lidokain ve bupivakainin dişi bireylerde (LİDO I ve BUPİ I hariç) ömür uzunluğunu arttırdığını göstermiştir (Muhtemelen bu iki anestezi maddenin düşük dozları serbest radikal oluşumuna karşı koruma meydana getirmek için yetersiz kalmış olabilir). Bu iki lokal anestezi maddenin karışımı ise ömür uzunluğu üzerinde istatistiksel olarak önemli bir değişim göstermemiştir ( $p < 0.05$ ). Günümüzde özellikle lokal anestezi maddeler ile ilgili bu tür çalışmalar çok sınırlı düzeydedir. Bu konunun aydınlatılması için daha fazla çalışmanın yapılması gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- Altun D, 2007. *Usnea longissima* Ach. Likenin *Drosophila melanogaster*' in Çeşitli Gelişim Parametreleri ve Ömür Uzunluğu Üzerine Etkileri, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Altun D, Uysal H, Aşkın H, Ayar A, 2011. Determination of the effects of genistein on the longevity of *Drosophila melanogaster* Meigen (Diptera; Drosophilidae). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 86 (1): 120-123.
- Angerame MR, Hart GP, Odum SM, Springer BD, 2018. Are reinfusion drains safe to use with periarticular liposomal bupivacaine? An analysis of systemic bupivacaine toxicity. Arthroplasty Today, 4: 227-231.
- Bourg EL, Valenti P, Lucchetta P, Payer F, 2001. Effects of mild heat shocks at young age on aging and longevity in *Drosophila melanogaster*. Biogerontology, 2: 155-164.
- Bozcuk AN, 1970. Molecular turnover and ageing in *Drosophila subobscura*. University of Sussex, Doctorate Thesis (Printed).

- Cankurtaran M, 2010. Yaşlılık, yaşlanma mekanizmaları, antiaging ve yaşam tarzı değişiklikleri. 7. Ulusal İç Hastalıkları Kongresi, 2000, Antalya.
- Çelik M, Uysal SÖ, Şekerel BE, 2008. Lidokaine Bağlı Allerji veya Toksikite? Astım Allerji. İmmünoloji, 6 (1): 22-24.
- De Iulius A, Zanatta L, Vincenti E, Galzigna L, 2001. Differences of ropivacaine and bupivacaine relevant to anti-infl amatory activity platelet aggregation and anti oxidant activity *in vitro*. Farmacology, 56 (3): 153-157.
- Doğan A, 1999. Farmakoloji ve Toksikoloji. Kafkas Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu Yayınları No: 1, s.38-40, Kars-Türkiye.
- Graf U, Van Schaik N, 1992. Improved high bioactivation cross for the wing somatic mutation and recombination test in *Drosophila melanogaster*. Mutation Research, 271: 59-67.
- Günaydın B, 2000. Lokal Anesteziklerin Antioksidan Aktivitelerinin Kemiluminans Yöntemiyle Araştırılması, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Günaydın B, Demiryürek AT, 2003. Effects of tetracaine and bupivacaine on chemiluminescence generated by formyl-methionyl-leucyl-phenylalanine-stimulated human leukocytes and cell-free systems. International Immunopharmacology, 3: 757-764.
- Helfand SL, Inouye SK, 2002. Rejuvenating views of the ageing process. Nature Reviews Genetics, 3: 149-153.
- Huang SF, Li ZY, Wang XQ, Wang QX, Hu FF, 2010. Cerium caused life span shortening and oxidative stress resistance in *Drosophila melanogaster*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 73: 89-93.
- Jordens RG, Berry MD, Gillot C, Boulton AA, 1999. Prolongation of life in an experimental model of aging in *Drosophila melanogaster*. Neurochemical research, 24 (2): 227-233.
- Kayhan Z, 1997. Klinik Anestezi. Logos Yayıncılık No: 2, s. 447, İstanbul-Türkiye.
- Lenfant F, Lahet JJ, Courderot-Masuyer C, Freysz M, Rochette L, 2004. Lidocaine has better antioxidant potential than ropivacaine and bupivacaine: *in vitro* comparison in a model of human erythrocytes submitted to an oxidative stress. Biomedicine and Pharmacotherapy, 58: 248-254.
- Lenfant F, Lahet JJ, Volot F, Schafer I, Freysz M, Rochette L, 1999. Effects of bupivacaine on human erythrocytes submitted to stress and evidence for an interaction between bupivacaine and flumazenil. British Journal of Clinical Pharmacology, 48: 826-828.
- Lesnefsky E, VanBenthuyzen K, McMurtry L, Shikes RH, Johnston RB, Horwitz LD, 1989. Lidocaine reduces canine infarct size and decreases release of a lipid peroxidation product. Journal of Cardiovascular Pharmacology, 13: 895-901.
- Mycek MJ, Harvey RA, Champe PC, 1998. Lippincott's Illustrated review: Pharmacology. Nobel Tıp Kitapevleri No:2, s.117-118, İstanbul-Türkiye.
- Nalbant S, 2006. Yaşlanmanın Biyolojisi. Türkiye Fiziksel Tıp ve Rehabilitasyon Dergisi, 52 (A): 12-17.
- Parsons PA, Roman HL, Sandler LM, Campell A, 1973. Annual Review of Genetics, Annual Review Inc, No: 7, 504 pp. California-United States of America.
- Plantamp C, Estragnata V, Fellous S, Desouhanta E, Gibert P. 2017. Where and what to feed? Differential effects on fecundity and longevity in the invasive *Drosophila suzukii*. Basic and Applied Ecology, 19: 56-66.
- Rachel H, Markham A, 2000. Levobupivacaine: A Review of its Pharmacology and Use as a Local Anaesthetic. Drugs, 59: 551-579.
- Ragab GA, Fathy MZ, 2018. Evaluation of the epidural analgesic effect of Nalbuphine, Lidocaine and Nalbuphine-Lidocaine combination in bucks. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 7: 27-30.
- Ramazotto LJ, Curro FA, Paterson JA, Tanner P, Coleman M, 1985. Toxicological assessment of lidocaine in the pregnant rat. Journal of Dental Research, 64 (10): 1214-1218.
- Schneider LE, do Amaral VS, Dihl RR, Lehmann M, Reguly ML, de Andrade HHR, 2009. Assessment of genotoxicity of Lidocaine, Prilonest and Septanest in the *Drosophila* wing-spot test. Food and Chemical Toxicology, 47: 205-208.
- Seeman P, 1972. The membrane actions of anesthetics and tranquilizers. Pharmacological Reviews, 24: 583-655.
- Spinedi A, Pacini L, Luly P, 1989. A study of the mechanism by which some amphiphilic drugs affect human erythrocyte acetylcholinesterase activity. Biochemical Journal, 261: 569-73.
- Uysal H, Şişman T, Aşkın H, 2006. *Drosophila* biyolojisi ve çaprazlama yöntemleri. Atatürk Üniversitesi Yayınları No:1, s.25, Erzurum-Türkiye.
- Zhao T, Zhang Q, Qi H, Liu X, Li Z, 2008. Extension of life span and improvement of vitality of *Drosophila melanogaster* by long-term supplementation with different molecular weight polysaccharides from *Porphyra haitanensis*. Pharmacological Research, 57: 67-72.



## Koruma-Kentleşme Döngüsünde Zamana Bir Yolculuk: Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi Örneği\*

Zeynep Rabiye ARDAHANLIOĞLU<sup>1</sup>, Yahya BULUT<sup>2</sup>

**ÖZET:** Son yıllarda yaşanan sosyo ekonomik gelişmelerle birlikte kent hayatı daha önemli hale gelmiştir. Kentleşme hareketlerinin doğal doku üzerinde meydana getirdiği tahribat ve baskılar zaman zaman istenmeyen ve geri dönüşü mümkün olmayan sonuçlara sebep olmaktadır. Günümüzde korunan alanlarda bu durumdan nasibini almaktadır. Bu çalışmada bir koruma bölgesi olan Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi'nde yaşanan kentleşmenin etkileri eski fotoğraflar ve röportajlar üzerinden değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında temin edilen eski fotoğraflarla kentleşme hareketlerinin nasıl şekillendiği görsel olarak ortaya konmuş ve yapılan röportajlarda bu değişimlerin etkileri belirlenmiştir. Bir koruma alanı olan bölgede koruma-kullanma dengesinin sağlanması ve koruma statüsünün devamının sağlanması için yapılacak imar planları ekolojik temele dayandırılmalıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Koruma, kentleşme, özel çevre koruma bölgesi, Fethiye-Göcek.

## A Journey Through Time in The Conservation-Urbanization Cycle: The Example of Fethiye-Gocek Private Environmental Conservation Area

**ABSTRACT:** The A with the socio-economic developments that have happened in the recent years, urban life has become ever more important. The constraints and damage on the fabric of nature that urbanization causes sometimes brings undesirable and irreversible consequences. Even the conservation areas get their share of this today. In this study, the effects of urbanization on Fethiye-Gocek Private Environmental Conservation Area has been evaluated through old photographs and interviews. The urbanizations effects have been shown visually with photographs that have been gathered as part of the research and the effects of these changes have been identified through the interviews. To ensure a balance in the conservation of the area and continue the conservation status of the area, new zoning plans should be based on ecological foundation.

**Keywords:** Conservation, urbanization, special environmental conservation area, Fethiye-Gocek.

<sup>1</sup> Zeynep Rabiye ARDAHANLIOĞLU (0000-0002-5571-1008 ), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye A.S.M.K. Meslek Yüksekokulu, Muğla, Türkiye

<sup>2</sup> Yahya BULUT (0000-0003-0255-1001), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Erzurum, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Zeynep Rabiye. ARDAHANLIOĞLU, zeyneprb@mu.edu.tr

\* Bu çalışma "Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi'ndeki Alan Kullanım Değişimlerinin Ekolojik Planlama Kapsamında Değerlendirilmesi" başlıklı Zeynep RABIYE ARDAHANLIOĞLU'nun doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Doğal ve kültürel miras değerleri paha biçilemez en önemli varlıklardır. Bu varlıkların herhangi bir nedenle yok olmaları tüm dünya için miras kaybı anlamına gelmektedir. Koruma kavramı, kaynak değerlerinin zaman içinde yok olmasını önlemek ve sürdürülebilirliğini sağlamak için geliştirilen ve optimum kullanım yöntemlerini belirleyen önlemler bütünüdür (Gül ve Şahin, 2010). IUCN (2011)'e göre, içerdiği ekosistemler ve kültürel değerlerle birlikte doğanın uzun vadede korunması için ayrılan, yasalarla ya da geçerli diğer araçlarla yönetilen coğrafi alanlara korunan alan denmektedir (Güneş, 2011). Türkiye’de korunan alanlar Milli Parklar dışında tabiatı koruma alanları, peyzaj koruma alanları, tabiat parkları, tabii, arkeolojik ve kentsel sitler, biyogenetik rezervler, biyosfer rezerv alanları, sulak alanlar ve özel çevre koruma bölgeleri adı altında değişik statülerde korunmaktadır (Anonim, 2017). Son yılların en önemli gelişmelerinden biri olarak görülen kent ve kentleşme, insanın gelişimini etkileyen unsurlardan biri olmuştur (Karakaş, 2001). Kentleşme ve kentsel kimlik olgusunun araştırılmasında sosyoekonomik ve demografik faktörler incelenirken “doğal çevre bileşenleri” ihmal edilmektedir (Karadağ ve Koçman, 2007). Kentsel alanların genişlemesi birçok çevre sorunlarına yol açmakta ve ormanlar, su kaynakları ve kentsel alanları çevreleyen alanlar üzerinde baskı oluşturmaktadır (Akseki ve Meşhur, 2013).

Fethiye-Göcek ÖÇKB, denize olan kıyısı ve farklı coğrafi özelliklerinden dolayı birçok doğal kaynak değerine sahiptir. İlçe sınırlarının 816.02 km<sup>2</sup>'si ilçenin sahip olduğu doğal kaynak değerleri açısından 1988 yılında Özel Çevre Koruma Bölgesi olarak ilan edilmiştir.

Özel Çevre Koruma Bölgeleri; ülke ve dünya ölçeğinde önemi olan çevre kirlenmeleri ve bozulmalarına duyarlı alanlar ile doğal güzelliklerin ileriki nesillere ulaşmasını emniyet altına almak üzere gerekli düzenlemelerin yapıldığı alanlardır. Bu çalışmada bir koruma bölgesi olan Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi’nde yaşanan kentleşmenin etkileri eski fotoğraflar ve röportajlar üzerinden değerlendirilerek bölgedeki kentleşme

hareketlerinin doğal doku üzerinde oluşturduğu baskılara değinilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Muğla ilinin güneydoğusunda, Teke yarımadasının batı kesiminde yer alan Fethiye-Göcek ÖÇKB, kuzeyde Denizli ve Burdur illeri, doğuda Antalya ili, güneyde Çayağzı, batıda Kapıdağ Yarımadası ile sınırlanmıştır. Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi'nin büyüklüğü 816.02 km<sup>2</sup> olup, 345.02 km<sup>2</sup> deniz alanı ve 471 km<sup>2</sup> karasal alandan oluşmaktadır (Anonim, 2010). Barselona Sözleşmesi gereğince Özel Çevre Koruma Bölgesi ilan edilen bölge aynı zamanda sit alanıdır (Şekil 1).

### Yöntem

Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi'nde yaşanan kentleşme hareketinin tarihsel süreç içerisinde nasıl gerçekleştiğini belirlemek amacıyla yapılan bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında literatür taraması yapılarak yazılı ve görsel kaynaklara ulaşılmıştır. Eski resimlere ait görsel kaynaklar internet erişimi üzerinden ve Fethiye Belediyesi arşiv görüntülerinden temin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında Bölge’de üç önemli yerleşim birimi olan Fethiye, Göcek ve Ölüdeniz’in tarihsel süreç içerisindeki kentleşme hareketleri ayrı ayrı ele alınmıştır. Her bir yerleşim biriminde yaşları 40-85 arasında değişen rastgele seçilmiş 50 kişi ile 2014 yılı Haziran ayında birebir görüşme yapılarak Bölgede yaşanan değişimler hakkında röportaj yapılmıştır. Röportajda genel olarak iki konu üzerinde durulmuştur. Bu konulardan ilki, “Bölgenin koruma bölgesi olarak ilan edildiği 1988 yılından günümüze kadar bölgede kentleşme hareketlerinde nasıl bir değişim yaşandığı ve bu değişimde önemli faktörlerin neler olduğu” dur. Diğer konu ise “Bölgeye verilen özel çevre koruma statüsünün bu değişimi nasıl etkilendiği ve eğer var ise olumlu veya olumsuz sonuçları” üzerinedir. Çalışmanın son aşamasında genel bir değerlendirme yapılmıştır.





Türkiye'nin birinci derece tehlikeli deprem kuşağı içinde yer alan Fethiye'de 24 Nisan 1957 tarihinde meydana gelen depremde kentin büyük bir kısmı, özellikle konut bölgeleri yıkılmıştır. 1957 depreminden sonra yeniden yapılaşma süreci başlamış ve o dönemde

kent Karagözle Mahallesi'nden başlayarak, ticari merkez ve konut bölgesi olmak üzere iki bölgeden oluşan bir anlayışla planlanmıştır (Sönmez ve Sönmez, 2013) (Şekil 3).



1975 (Fethiye Belediyesi arşivi)

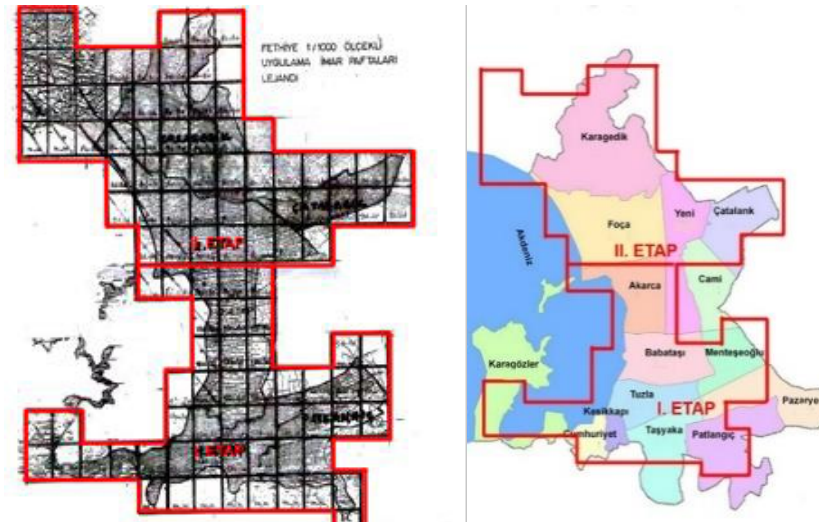


2010 (Can, 2010)

Şekil 3. Karagözler Mahallesi'ndeki değişim

Fethiye genelinde 1980 yılı sonrasında ise hızlı bir yapılaşma süreci başlamıştır (Dinç, 2005). Karagözler Mahallesi'nden başlayan kentleşme süreci Özel Çevre Koruma Kurumu tarafından yaptırılan imar planları ile şekillenmeye başlamıştır. 1991 yılında gerçekleştirilen

Fethiye II. Etap uygulama imar planı ile kent gelişmesi ova tabanının kuzey ve kuzeydoğu yönlerinde genişlemeye devam etmiş, böylece ova tabanına yayılan kentleşme hareketi hız kazanmaya başlamıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Fethiye kent merkezi imar etapları

Günümüzde Fethiye ovasında oldukça yoğun bir yapılaşma faaliyeti mevcuttur. Ayrıca ovanın kıyı yakını kesimlerindeki sulak-bataklık sahalar, drenaj ve

dolgu çalışmaları ile önemli ölçüde ortadan kaldırılmış ve yerleşime açılmıştır (Şekil 5).





1937 (Fethiye Belediyesi arşivi)



2010 (Can, 2010)



1940 (Fethiye Belediyesi arşivi)



2014 (Anonim, 2014b)

Şekil 5. Ova tabanı ve sahil bandından görünüm

Bölgeye Özel Çevre Koruma Statüsünün verilmesi ve buna bağlı olarak planlanması sonucunda büyük sermaye grupları bölgede yatırım yapmış, tatil köyleri, otel ve moteller inşa edilmiştir. Ayrıca 2000'li yıllarda 4916 Sayılı Yasa ile yabancılara taşınmaz satışının kolay hale gelmesiyle Fethiye'de de yabancıların mülk edinme süreci hız kazanmıştır (Dinç, 2005). Bu

bağlamda, özellikle Çalış Plajı ve civarında yabancılara önemli sayıda konut kiralanmıştır (Avcı ve ark., 2008). Çalış Bölgesi bu süreçte kentleşme hareketlerinden en çok etkilenen yerlerden biri olmuştur. Günümüzde de turizm amaçlı değerlendirilen bölgede eski dönemde sulak-bataklık olan alanlar tamamen yapılaşmaya açılmıştır (Şekil 6).



1940 (Fethiye Belediyesi arşivi)



2014 (Anonim, 2014c)

Şekil 6. Çalış bölgesinin farklı tarihlerdeki görünümü

Fethiye’de tarihsel süreç içerisinde kentleşme hareketlerinde nasıl bir gelişme yaşandığı yönünde yapılan röportajlar derlenerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

Fethiye’nin, 1985 yılından önce Anadolu’nun tipik bir kıyı kasabasıyken 1980’li yıllarda medyada Fethiye-Göcek isminin duyulmaya başlamasıyla aile otellerinin kurulmaya ve turizm gelişmeye başladığı, tarım ön plandayken hızlı bir yapılaşma süreci başladığı ifade edilmektedir.

Yeşil alanların azaldığı, kıyı bantlarının ticari alanlar olduğu, bazı imar uygulamalarında keyfiyetten ve siyasetten kaynaklanan olumsuzluklar sonucunda hızlı ve çarpık yapılaşmalar ile şehirde bir doku oluşmadığı açık yeşil alanlara çok az yer verildiği belirtilmiştir. Kentleşme hareketleri 1985-2000 yılına kadar kent Çalış mevkiisine, 2000 yılından sonra da Taşyaka-Patlangıç mahallelerine doğru yayılmış, 2010 yılından sonra da imar için açılacak arazilerin azalmasıyla, yamaçlara doğru kentleşme başladığı belirtilmektedir.

Turizm sayesinde toprakların değer kazanması ile serası olan birçok kişi daha kolay para kazanmak adına birçok tarım alanını turizme dönüştürdüğü veya kat karşılığı arsalarını çok katlı binalara çevirdikleri belirtilmektedir. Ayrıca turizmin geleneksel yapıyı zedelediği özellikle gençleri olumsuz etkilediği yönünde görüşler bildirilmiştir.

Özel çevre koruma statüsünün kentleşme hareketlerini nasıl etkilediği konusundaki görüşler ise şu şekildedir; Özellikle sulak alanların inşaata açılmış olması bir olumsuzluk olarak görülmektedir. Ancak Özel Çevre Koruma ile kıyıların yağmalanmasının önlenmiş oluşu, liman ve çevresindeki tarihi dokunun

korunması, kentleşmenin yavaşlayarak çok katlı binalara izin verilmemesinin olumlu bir durum olduğu ifade edilmektedir.

**Göcek Bölümü;** Eski çağlardaki adı Daidala olan Göcek, Fethiye ve Dalyan arasında kalmış bir Likya yerleşimidir. Göçerlerin yerleşik düzene geçmesiyle Göcek adını alan belde 1989 yılına kadar muhtarlıkla yönetilmiş ve sonrasında belediye örgütlenmesi kurularak belde olmuştur. Göcek’te de kentleşme hareketlerinin 1980’li yıllarda başladığı görülmektedir. 1980’li yıllarda küçük ve sessiz bir köy olan Göcek, Türkiye’deki turizm bilincinin gelişmesiyle keşfedilmiş ve bu tarihten sonra hızla büyümüş ve bölgedeki önemi artmıştır (Anonim, 2014).

Göcek halkının yaşam akışını değiştiren en önemli aşama turizmdir. Dalaman’a hava limanının yapılmasıyla birlikte tanınırlığı da artan Göcek’in o dönemde köy olması, altyapı yetersizliği ve turistik herhangi bir tesisin bulunmayışından dolayı taleplere cevap verilememiş bu sebeple insanlara evlerini pansiyon, restoran veya eğlence yeri yapmaya başlamıştır (Anonim, 2014).

Göcek’in etrafında dik Toros Dağları’nın bulunmasından dolayı sınırlı bir araziye sahiptir. Coğrafi konumunun getirdiği avantajla sakin ve korunaklı bir liman işlevi gören Göcek Körfezinde birçok koy vardır. Bu özelliği ile Göcek, özellikle yat turizmi açısından uluslararası alan-da da ilgi çeken bir turizm beldesi olarak tanınmaktadır (Top ve ark., 2013). Göcek’te de yapılaşma faaliyetleri Fethiye’de olduğu gibi ova tabanından başlamıştır. Ova tabanındaki çoğu tarım arazisi yerleşime açılmıştır. Günümüzde ise ova tabanının neredeyse tamamen dolmasından dolayı yapılaşma orman alanlarına doğru kaymaktadır (Şekil 7).



1930 (Anonim, 2014d)



2014 (Anonim, 2014e)

Şekil 7. Göcek farklı tarihlerdeki görüntüleri



Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi'nin Göcek bölümünde yapılan görüşmelerden ortaya çıkan sonuçlar ise şu şekildedir;

Göcek'te kentleşme hareketlerini en çok turizmin etkilediği ifade edilmektedir. Ayrıca, pansiyonculukla başlayan turizm hareketlerinin butik apart otellerle devam ettiği, daha çok yat turizminin geliştiği, halkın deniz işleriyle uğraşmaya başladığı, gençlerin ise ilköğretimi bitirdikten sonra teknelerde çalışmaya başladıkları ifade edilmiştir.

Turizmin ön plana çıkmasıyla ve özellikle 2000 yılı sonrası arazi fiyatlarındaki ciddi artışlarla beraber Göcek'te hayatın tamamen değiştiği, ev kiralının arttığı ve birçok apart otelin inşa edildiği belirtilmektedir. Turizmin gelişmesi ile insanların maddi ve manevi olarak değiştiği ve halkın birçoğunun turizme yönelerek kendi kültürlerinden uzaklaştıkları ifade edilmektedir.

Göcek'te yat turizminin önem kazanmasıyla birçok kişinin arsalarını o döneme göre yüksek fiyatlarla satarak daha sonra sattıkları yerlerde hizmetçi, şoför, bahçıvan olduklarını, gelişen yat turizmi ile birlikte maaşların yüksek olması ve kolay iş imkanı sunmasından dolayı gençlerin eğitimlerini devam ettirmek yerine teknelerde çalışmaya başladıkları belirtilmiştir.

Tarım alanlarının yapılaşmaya başladığı, betonlaşmanın arttığı, tarım ve hayvancılığın azalarak üretimden tüketime geçildiği ve hatta yabancı turistlerin şikâyetinden ötürü Göcek'te harman dövülemez olduğu

ifade edilmektedir. “Ne köy ne kent durumundayız”, “kendi köyümüzde yabancılaştık” ifadeleri ise dikkat çeken ifadelerdir.

Özel çevre koruma statüsünün değişimi olumlu etkilediği, çok katlı binaların yapımını önlediği, ancak denizlerin kirlenmesini önleyemediği, önceden denize girilen yerlerde şimdi denize girilemez olduğu da belirtilmektedir. Marinaların kurulmasıyla yerli halkın sahilde oturabileceği alanlar azalarak sadece teknesi olan zenginlerin girdiği yerlere dönüştüğü belirtilmektedir.

Göcek'te yapılan görüşmelere göre, Göcek'teki kentleşme hareketlerini en çok turizm faaliyetlerinin etkilediği ve bölgede yaşayan yerli halkın yaşam tarzının değişmesinde de en önemli faktörün turizm olduğu görülmektedir.

Ölüdeniz Bölümü; Ölüdeniz, Fethiye'nin en gözde turizm merkezi olması ile bilinmektedir. Ölüdeniz'in turizm amaçlı kullanışı yöreye yabancıların gelişinin başladığı 1980-1990'lı yıllara rastlamaktadır. Ölüdeniz bölümü, Hisarönü, Ovacık, Belcekız ve Kayaköy mahallelerinden oluşmaktadır. Ovacık ve Hisarönü'nde yabancıların mülk edinme süreçleri de 2000'li yıllarda daha da hızlı gelişmiş ve bu yerleşim birimlerinde apart oteller ve pansiyonlar inşa edilmiştir. Ölüdeniz Tabiat Parkı'nın da sınırları içerisinde bulunduğu Belcekız Mahallesi düz bir ovada yer almaktadır. 1960'lı yıllarda tarım amaçlı kullanılan bu alan günümüzde tamamen yapılaşarak turizm amaçlı kullanıma açılmıştır (Şekil 8).



1960 (Fethiye Belediyesi arşivi)



2014

Şekil 8. Belcekız Mahallesi ova tabanındaki yoğun yapılaşma

Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi'nin Ölüdeniz bölümünde kentleşmenin tarihsel süreç içerisinde nasıl bir gelişme yaşadığı yönünde yapılan görüşmelerde belirtilen ifadelerden ortaya çıkan sonuçlar ise şu şekildedir;

Ölüdeniz'in doğal ve turistik değerinin 1980-1990'lı yıllardan sonra anlaşılmasının ardından bölgeye yerli ve özellikle yabancı turist ziyaretlerinin arttığı ve talep doğrultusunda pansiyon, otel, tatil köyleri gibi turistik tesislerin inşa edilmeye başlandığı belirtilmektedir. Bunun sonucunda plansız ve çarpık yapılaşma nedeniyle verimli toprakların kaybedilmesi bölgede yaşanan olumsuz gelişmeler olarak ifade edilmektedir.

Ölüdeniz'de aşırı, düzensiz ve plansız yapılaşma, alt yapı yetersizliği, sağlık ve güvenlik problemlerinin kimliksiz bir turizmin oluşmasına neden olduğu, Ovacık ve Hisarönü'nde otelciliğin geliştiği, villa-site tipi inşaatların arttığı belirtilmektedir.

Babadağ'ın 1992 yılından itibaren yamaç paraşütü amacıyla kullanılması Ölüdeniz'in tanınırlığının daha da artırdığı belirtilmektedir.

Ölüdeniz, 1988 yılından sonra Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Alanı'nın önemli bir parçası olmasına rağmen, hak ettiği değeri görmediği belirtilmektedir.

Ölüdeniz'de doğa ve doğa sporları turizminin, hava ve su sporları turizminin, arkeoloji ve ekoturizmin ön plana çıkarılması gerektiği vurgulanmaktadır.

Özel Çevre Koruma Statüsünün çok katlı yapılaşmayı ve kıyı tahribatını önemli ölçüde engellediği belirtilmektedir.

Özel Çevre Koruma statüsünün belirli bölgelerin doğal yapılarının korunması amaçlı faaliyetlerin desteklenmesi ve buralarda yapılaşmaya izin verilmemesini sağladığı, bir dereceye kadar kentleşme ile doğal varlıklar arasında sınır çektiği ifade edilmektedir.

Ölüdeniz'de yapılan görüşmelere göre Ölüdeniz bölümünde kentleşme hareketlerini belirleyen en önemli faktörün turizm olduğu görülmektedir. Özel çevre koruma statüsünün bölgeyi olumlu olarak etkilediği görülmektedir.

## SONUÇ

Son yıllarda hızla artan dünya nüfusunun kentleşmenin de daha hızlı bir şekilde gelişmesine

sebepe olmuştur (Akseki ve Meşhur, 2013). İnsan aktivitelerinin ve yanlış müdahalelerin doğal doku üzerindeki tahribatları büyük ölçülerde olabilmektedir (Bruna et al., 2013; Janda et al., 2014; Cervenka et al., 2014). Arazi örtüsünde ve doğal dokuda meydana gelen değişimler doğrudan ekosistemleri etkilediği için son zamanlarda önemli konulardan biri haline gelmiştir (Foley et al., 2005; Verburg et al., 2009).

Günümüzde Türkiye'de yerleşmeler özellikle ova ile orta eğimli plato birimlerinde toplanmıştır. (Ünalı ve ark., 2014). Kentsel yayılım hareketlerinin arazi yapısı ile uyumsuz gelişmesi yakın gelecekte birçok sorunu beraberinde getirecektir (Özşahin, ve ark., 2011). Bu durumun olumsuz sonuçları şimdiye kadar yapılmış birçok çalışmada görülebilmektedir. Afyon ve Adana'da tarım toprakları sanayi alanları oluşturma ve kentleşme amacı ile kullanılmıştır. (Yılmaz, 1998, Kara, 2009). Konya kentinde de kenti çevreleyen önemli miktardaki tarım toprağı son 50 yıl içerisinde kentsel yayılmanın etkisiyle yapılaşmaya açılmıştır (Akseki ve Meşhur, 2013). Ankara'daki arazi kullanımının zaman içindeki gelişimi ve değişimi sonucunda tarım toprakları olumsuz etkilenmiştir (Sezgin ve Varol, 2012) Bursa Ovası'nda ve Amasya'da çeşitli nedenlerden dolayı ovada yer alan tarım alanları amaç dışı kullanılmıştır (Ünalı ve ark., 2014, Şenol, 2014). Balıkesir Ovası'nda kentin çekirdek yerleşmesinin ova ile plato yüzeyleri arasındaki geçiş sahasını oluşturan yamaçlar üzerinde kurulduğu, genişleme sürecinde ova ve plato yüzeylerinin de yerleşmelere açıldığı görülmüştür (Cürebal ve ark., 2008).

Kentleşme baskısının önemli bir örneğinin yaşandığı, Akdeniz'in kıyı kesiminde yer alan ve Türkiye'nin ilk özel çevre koruma bölgesi olan Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi, korunan bir alan olmasına rağmen ülkenin kıyı kesiminde yer almasının da etkisi ile özellikle son yıllarda kentleşme ve turizm baskısından etkilenmiştir. Fethiye'nin ova tabanı tamamen alüvyon birikintilerinden oluşmuş verimli toprakları bünyesinde barındırmaktadır. Fethiye Ovası, tarım için son derece uygun bir alanken kentleşme ova tabanında yayılmıştır. Göcek'te özellikle koylarının güzelliğinin ün kazanmasıyla özellikle yat turizmi gelişmeye başlamıştır. Göcek'te, bu süreçten sonra tarım alanları Fethiye'de olduğu gibi yerleşim alanlarına dönüşmeye başlamıştır. Ölüdeniz'de özellikle 1990'lı yıllarda Hisarönü ve Ovacık'ta birçok yer hızla yerleşime açılmaya başlamış ve bu beldelerde de tarım



alanı olarak kullanılan alanlar yerleşim alanlarına dönüşmüştür. (Ardahanlıoğlu, 2014).

Statüsü her ne olursa olsun etkin bir korumadan bahsedebilmek, geleceğe dönük olarak gerçekleştirilen planlamalarla olabilmektedir. İmar planları yapılırken ekolojik şartlar da planlamaya katılmalı ve bu alanların taşıma kapasiteleri belirlenmelidir. Bölge’de daha etkin bir korumanın sağlanabilmesi için aşağıda belirtilen durumlar göz önüne alınmalıdır;

Bölge’de eşsiz doğal kaynak değerleri, nesli tehlike altında olan türler ve endemik türler hem tür bazında korunmaya alınmalı hem de buldukları bölgelerde zonlama sistemi kurularak tampon bölgeler oluşturularak mutlak surette korunmalıdır.

Ölüdeniz Tabiat Parkı sınırları içerisinde kalan lagün ve çevresi mutlak surette korunmalı yapılaşmaya açılmamalıdır. Tabiat Parkı’nın taşıma kapasitesi belirlenerek kullanıcı yoğunluğu denetlenmelidir.

Mevcut tarım alanları ve orman arazileri mutlak surette korunmalıdır.

Göcek Koyları için gerekirse deniz koruma alanı statüsü getirilerek korunmalıdır. Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi’nde yaşayan halk için

bilinçlendirme ve duyarlılığı artırma yönünde eğitimler düzenlenmeli ve bölgede ekoturizm faaliyetleri artırılmalıdır.

Bölge’nin değişim süreci beşer yıllık dönemlerde izlenmelidir.

Koruma statüleri ilan edilirken birçok yasa ve yönetmeliğe dayandırılmakta ancak bu bölgelerde gerçekleşen insan kaynaklı baskılar göz ardı edilmektedir. Önemli bir örnek teşkil eden Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi, birçok değişime sahne olmuş, verimli tarım toprakları ve sulak alanlar yerleşime açılmıştır. Özel çevre koruma statüsü, Bölge’de yaşanan yapılaşmayı önleyememiş ancak yavaşlatmıştır. Çevre Düzeni Planı hedef yılı olan 2025’de öngörülen nüfusun gelecek on yıl içerisinde iki katına çıkması ile kentleşme için ayrılan alanların da iki katına çıkacağı tahmin edilmektedir. Gelecek dönemlerde Bölge’de yeni yerlerin yapılaşmaya açılmasıyla doğal doku üzerindeki baskılar artmaya devam edecektir. Busebepten dolayı Bölge’deki koruma-kullanma dengesinin ve koruma statüsünün devamının sağlanması yapılacak planlama çalışmalarının ekolojik temelli olmasına bağlıdır.

## KAYNAKLAR

- Akseki, H., Meşhur, M. Ç., 2013. Kentsel Yayılma Sonucu Yapılaşmaya Açılan Verimli Tarım Alanları: Konya Kenti Deneyimleri. *Megaron*, 8(3): 165-166.
- Anonim, 2010. T. C. Çevre ve Orman Bakanlığı Özel Çevre Koruma Kurumu Başkanlığı. Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi Sosyo-Ekonomik, Tarihi ve Kültürel Değerler Araştırması, Kesin Rapor. [https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/editordosya/Fethiye\\_Gocek\\_Sosyoekonomik\\_Kesin\\_Rapor\(1\).pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/editordosya/Fethiye_Gocek_Sosyoekonomik_Kesin_Rapor(1).pdf) (Erişim tarihi 15.03.2016)
- Anonim, 2014. <http://www.csb.gov.tr/gm/tabiat/index.php?Sayfa=sayfa&Tur=webmenu&Id=8264>. (Erişim tarihi 15.03.2014).
- Anonim, 2014a. <http://www.fethiyedekal.com/images/telmessos.jpg>. (Erişim tarihi 16.02.2014).
- Anonim, 2014b. <http://www.rehberfethiye.com/haberdetay.php?KId=2669>, (Erişim tarihi 16.02.2014).
- Anonim, 2014c. <http://jusbello.com/fethiye-hakkinda-bilgiler/> (Erişim tarihi 20.02.2014).
- Anonim, 2014d. [https://scontent-a-fra.xx.fbcdn.net/hphotos-xfaf1/t1.09/p180x540/1660752\\_767690419910440\\_1179213342\\_n.jpg](https://scontent-a-fra.xx.fbcdn.net/hphotos-xfaf1/t1.09/p180x540/1660752_767690419910440_1179213342_n.jpg), (Erişim tarihi 20.02.2014).
- Anonim, 2014e. [https://scontent-a-fra.xx.fbcdn.net/hphotos-xfp1/t1.0-9/1238343\\_10152420980581445\\_2311848523\\_820237892\\_n.jpg](https://scontent-a-fra.xx.fbcdn.net/hphotos-xfp1/t1.0-9/1238343_10152420980581445_2311848523_820237892_n.jpg) (Erişim tarihi 20.02.2014).

- Anonim, 2017. 2. Ormancılık ve Su Şurası Korunan Alanların Etkin Yönetimi Çalışma Grubu Raporu.
- Anonim, 2017a. <http://www.dalyanstaremlak.com/mod/gallery/view.php?lang=tr&id=1004&photo=9&title=Mugla-Fethiye-Oludeniz>. (Erişim tarihi 18.04.2017)
- Ardahanlıoğlu, Z.R., 2014. “Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi’ndeki Alan Kullanım Değişimlerinin Ekolojik Planlama Kapsamında Değerlendirilmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış).
- Avcı, M., Avcı, U., Şahin, F., 2008. Sosyal ve Ekonomik Yönüyle Fethiye’ye Uluslararası Yabancı Göçü. Fethiye Ticaret ve Sanayi Odası Yayını.
- Bruna J., Wild, M., Svoboda M., Heurich, M., Mullerova, J., 2013. Impacts and Underlying Factors of Landscape-Scale, Historical Disturbance of Mountain Forest Identified Using Archival Documents. *Forest Ecology and Management*, 305 (2013), pp. 294-305. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2013.06.017>.
- Can, R., 2010. Fethiye Ovası ve Yakın Çevresinde Doğal Ortam-İnsan İlişkileri. Fırat Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Cervenka, J., Bace, R., Svoboda, M., 2014. Stand-Replacing Disturbance Does Not Directly Alter The Succession of Norway Spruce Regeneration on Dead Wood. *Journal of Forest Science*, 60 (10) (2014), pp. 417-424. <https://doi.org/10.17221/43/2014-JFS>.

- Cürebil, İ., Efe, R., Soykan, A., Sönmez, S., (2008). Çanakkale Balıkesir Kent Merkezi Yerleşim Alanı İle Jeomorfolojik Birimler Arasındaki İlişkinin CBS ve UA Yöntemleriyle Belirlenmesi. Ulusal Jeomorfoloji Sempozyumu – 2008, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Troia Kültür Merkezi.
- Foley, J.A., Defries, R., Asner, G.P., Barford, C., Bonan, G., Carpenter, S.R., Chapin, F.S., Coe, M.T., Daily, G.C., Gibbs, H.K., Helkowski, J.H., Holloway, T., Howard, E.A., Kucharik, C.J., Monfreda, C., Patz, J.A., Prentice, I.C., Ramankutty, N., Snyder, P.K., 2005. Global Consequences of Land Use, *Science*, 309 (5734), pp. 570-574, 10.1126/science.1111772.
- Dinç, G., 2005. “Yabancılar Taşınmaz Satışı ve İmar Planları”, *Ege Mimarlık*, sayı 54, s. 6-8.
- Gül, A., Şahin, K.C., 2010. Ülkemizdeki Doğal Sit Alanlarının Mevcut Durumu Analizi. (Bodrum Yarımadası Örneği). III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs 2010, Artvin.
- Güneş, G.(2011). Korunan Alanların Yönetiminde Yeni Bir Yaklaşım: Katılımcı Yönetim Planları. *Ekonomi Bilimleri Dergisi*, Cilt 3, No 1, ISSN: 1309-8020.
- JandaP., Svoboda, M., Bace, R., Cada, V., Peck, J.E., 2014. Three Hundred Years of Spatio-Temporal Development in a Primary Mountain Norway Spruce Stand in The Bohemian Forest, Central Europe. *Forest Ecology and Management*, 330 (2014), pp. 304-311. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2014.06.041>
- Kara, H., 2009. Çukurova’da Kentleşme ve Sanayileşmenin Tarım Topraklarına Etkisi.
- Karadağ, A., Koçman, A., 2007. Coğrafi Çevre Bileşenlerinin Kentsel Gelişim Süreci Üzerine Etkileri: Ödemiş (İzmir) Örneği. *Ege Coğrafya Dergisi*, 16, 3-16.
- Karakaş, M., 2001. Tarihsel Gelişim Sürecinde Kent Kısıtlı Tarihsellik Anlayışı Üzerine Eleştirel Bir Yaklaşım. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, Cilt 3, Sayı: 1, s.121-132.
- Özşahin, E., Özder, A., 2011. Antakya Şehri ve Jeomorfolojik Birimler Arasındaki İlişkinin Zamansal Değişimi (Hatay). *Fiziki Coğrafya Araştırmaları; Sistemik ve Bölgesel, Türk Coğrafya Kurumu Yayınları*, No:5, 657-680.
- Sönmez, A., Sönmez, İ., 2013. Modernlik Aracı Olarak Deprem Sonrası İmar: Fethiye, Muğla. ([http://www.boyutpedia.com/default~ID~1923~aID~69336~link~modernlik\\_araci\\_olarak\\_deprem\\_sonrasi\\_imar\\_fethiye\\_muyla.html](http://www.boyutpedia.com/default~ID~1923~aID~69336~link~modernlik_araci_olarak_deprem_sonrasi_imar_fethiye_muyla.html)) (Erişim tarihi 25.03.2014)
- Sezgin, D., Varol, Ç., 2012. Ankara’daki Kentsel Büyüme ve Saçaklanmanın Verimli Tarım Topraklarının Amaç Dışı Kullanımına Etkisi. *METU, JFA*, 2012/1, (29:1) 273-288.
- Top, M.B., Yolak, U., Thomas, L., 2013. Fethiye-Göcek Özel Çevre Koruma Bölgesi Göcek-Dalaman Koylarında Tekne Bağlama Sisteminin İşletilmesi Fizibilite Analizi. *Türkiye’nin Deniz ve Kıyı Koruma Alanları Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi*.
- Ünalı, Ü., Aksoy, B., Coşkun, M., Özcan, E., 2014. Yanlış Arazi Kullanımının Kentleşme ve Çevre Üzerine Etkisi (Bursa Ovası Örneği).
- Verburg, P.H., Steeg, J., Veldkamp, A., Willemen, L., 2009. From Land Cover Change to Land Function Dynamics: A Major Challenge to Improve Land Characterization. *J. Environ. Manage.*, 90 (3), pp. 1327-1335, 10.1016/j.jenvman.2008.08.005
- Yılmaz, Ö., 1998. Tarım Alanlarının Amaç Dışı Kullanımı ve Afyon Örneği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Sosyal Bilimler Dergisi*.

## Samsun İlindeki Fındık Tarımsal Üretici Birliklerinin Mevcut Durum Analizi

Bakiye KILIÇ TOPUZ<sup>1</sup>, Mehmet BOZOĞLU<sup>2</sup>

**ÖZET:** Türkiye’de fındık, sağladığı üretim değeri, istihdam ve ihracat geliriyle stratejik bir öneme sahiptir. Türkiye’nin fındık üretiminin %14’ü ise Samsun İlinde gerçekleştirilmektedir. Fındık piyasalarının etkin olarak işleyebilmesi için üreticilerin yaygın ve etkili bir şekilde örgütlenmelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Araştırmanın temel amacı, Samsun İlindeki Fındık Tarımsal Üretici Birliklerinin mevcut durumu ve sorunlarının ortaya konulmasıdır. Araştırmanın ana materyalini, Samsun İlinde faaliyet gösteren 3 Organik Fındık Tarımsal Üretici Birliği yöneticilerinden ve bu birliklerin üyeleri arasında Basit Tesadüfi Örnekleme yöntemlerine göre seçilen 92 çiftçiyle yapılan anketlerden elde edilen veriler oluşturmaktadır. Araştırmada fındık üreticilerinin birlik şeklinde örgütlenmelerinin yaygın olmadığı, birliklerin gelirleri ve kârlarının çok düşük olduğu, birliklerin  $\frac{2}{3}$ ’ünün üst örgütlenmesinin olmadığı, birlik yöneticilerinin genelinin eğitim seviyelerinin düşük olduğu, birlik üyelerinin sorumluluklarını yaygın olarak yerine getirmedikleri ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, birliklerin ürün pazarlama, girdi temini ve ihracatta üyelerine sadece aracı oldukları, herhangi bir dış kaynaklı proje yürütmedikleri belirlenmiştir. Fındık Tarımsal Üretici Birliklerinin geliştirilebilmesi için kendilerine projeye dayalı finansal ve teknik yardımların sağlanarak rekabet güçlerinin artırılması gerekli görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Durum analizi, fındık, sorun analizi, tarımsal üretici birliği, Samsun.

## Analysis of Current Situation of the Hazelnut Agricultural Producer Unions in Samsun Province

**ABSTRACT:** Hazelnut has a strategic importance in Turkey with its production value, employment and export revenue. Samsun Province produced 14% of Turkey’s hazelnut production. In order to establish competition condition in hazelnut markets, producers should be organized effectively. The main aim of this research was to expose the current situation and problems of the Hazelnut Agricultural Producer Unions (APU) in Samsun province. The data of this study were collected through surveys from both the board members of 3 unions and 92 members of the unions which were randomly selected. The research results showed that the hazelnut producers were not widely organized under the unions, incomes and profits of the unions were very low,  $\frac{2}{3}$  of the unions were a member of upper organization, education level of union’s board members were very low, the members did not effectively fulfill their responsibilities. However, it was found that the unions just mediate to supply inputs and to market members’ crops and they did not carry out a project. In order to develop the unions’ competitiveness, the unions should be provided project-based financial and technical assistance.

**Keywords:** Agricultural producer unions, case analysis, hazelnut, problem analysis, Samsun.

<sup>1</sup> Bakiye KILIÇ TOPUZ (0000-0002-3607-4306), Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Mehmet BOZOĞLU (0000-0001-8333-1865), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Samsun, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Bakiye KILIÇ TOPUZ, bakiyekilic@hotmail.com

## GİRİŞ

Dünya’da 2014 yılı itibarıyla 927 bin ha alanda 736 bin ton fındık üretimi gerçekleşmiştir. Dünya fındık dikim alanlarının %75’ine sahip olan Türkiye üretiminin de %61’ini gerçekleştirmiştir (Anonymous, 2014a). Türkiye’de 2015 yılı itibarıyla 33 ildeki 502 bin işletmede 646 bin ton fındık üretimi gerçekleştirilmiştir (Anonim, 2017). Türkiye’de fındık üretiminde doğrudan veya dolaylı olarak yaklaşık 4 milyon kişi istihdam edilmektedir (Anonymous, 2014b). Samsun İlindeki 895 bin da alanda 91 bin ton fındık üretilmiş olup, bu miktar Türkiye’deki üretimin %14’ünü oluşturmaktadır (Anonim, 2017). Samsun ilinde üretilen fındığın %52’si Çarşamba, %21’i Terme, %11’i Salıpazarı, %4’ü Tekkeköy ve %3’ü ise 19 Mayıs ilçesinde gerçekleştirilmiştir (Anonim, 2016b).

Tarımdaki üreticilerin örgütlenmesi, üreticilerin sorunlarına çözüm bulma, tarım politikalarına yön verme, üretim planlamasının yapılması, maliyetlerin azaltılması, pazarlama sorunlarına çözüm bulma, araçların kâr marjlarının azaltılması ve üreticilerin eline daha yüksek fiyat geçebilmesi açısından zorunluluk arz etmektedir. Samsun İlindeki fındık üreticileri, Fındık Tarım Satış Kooperatifleri (FİSKOBİRLİK) ve Fındık Tarımsal Üretici Birlikleri (TÜB) şeklinde bir araya gelerek örgütlenmektedirler. Türkiye’de FİSKOBİRLİK 1938 yılında, TÜB’leri ise 2005 yılında kurulmaya başlanmıştır. Samsun ilinde ise FİSKOBİRLİK yalnızca Çarşamba ve Terme ilçelerinde, TÜB ise Çarşamba, Terme ve 19 Mayıs ilçelerinde bulunmaktadır (Anonim, 2014). Türkiye’nin en önemli ihracat ürünlerinden olan fındık tarımında sorunlara çözüm bulabilmek ve fındık piyasalarının etkin olarak işleyebilmesi için üreticilerin etkili olarak örgütlenmeleri kaçınılmazdır. Özellikle son yıllarda Türkiye’nin dünya fındık üretiminde lider konumdan uzaklaşması, rekabetçi ülkelerde fındık üretimindeki artışlar bu konuda örgütlenmeyi gerekli kılmaktadır. TÜB, 5200 Sayılı Kanuna göre tarım üreticilerinin gönüllülük esasına dayalı olarak ürün veya ürün grubu bazında ve asgari ilçe düzeyinde kurdukları tüzel kişiliğe haiz örgütlerdir (Anonim, 2004).

Literatür incelendiğinde tarımsal üretici birlikleri ile ilgili alan araştırmalarının oldukça sınırlı sayıda olduğu (Güreşçi, 2010; Doğan, 2011; Çukur ve Saner, 2012) belirlenmiştir. Bu araştırmaların tamamına yakını, tarımsal üretici birliklerinin kayıtlarından elde edilen ikincil verilere dayanmakta (Güreşçi, 2010; Çukur ve Saner, 2012), Doğan (2011) ise yaş meyve

ve sebze tarımsal üretici birliği üyeleriyle ankete dayalı bir çalışması bulunmaktadır. Buna karşın, Türkiye’de fındık tarımsal üretici birliklerine yönelik herhangi bir araştırmaya ise rastlanılmamıştır. Araştırmamızın temel amacı, Samsun İlindeki Fındık TÜB’nin mevcut durumu ve sorunlarının ortaya konulmasıdır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmamızın ana kitesini, Samsun İlinde bulunan 3 Organik Fındık TÜB ve bu birliklere üye olan 1,970 fındık üreticisi oluşturmaktadır. Örneklem kriteri olarak birlik üyelerinin fındık arazisi miktarları (da) esas alınmıştır. Örnek sayısı, Basit Tesadüfi Örneklem Metodu’na göre aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (Yamane, 1967).

$$n = \frac{N (zC)^2}{N d^2 + (zC)^2} \quad (2.1)$$

Formülde, N ana kitledeki işletme sayısını, z istenen güven derecesine karşılık gelen standart normal dağılım değerini (1.645), C varyasyon katsayısını (standart sapma/ortalama), d araştırmada kabul edilen hata payını ( $\pm\%10$ ), n ise gerekli örnek sayısını ifade etmektedir.

Araştırmada kabul edilen hata payı %10 olup, %95 güven aralığında toplam örnek hacmi 92 olarak hesaplanmıştır. Araştırmamızın birincil verileri, belirlenen 3 Organik Fındık TÜB yöneticilerinden ve 92 birlik üyesi üreticilerle Haziran-Eylül 2014 tarihleri arasında yüz yüze yapılan anketlerden elde edilmiştir. Birlik üyelerinin %66’sı Çarşamba Organik Fındık TÜB, %19’u 19 Mayıs Organik Fındık TÜB ve %15’i ise Terme Organik Fındık TÜB üyelerinden oluşmaktadır. Bu araştırmada KMO değerinin 0.957 olması, örneklem yüksek derecede yeterli olduğunu göstermektedir. Araştırmamızın ikincil verileri ise Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (GTHB), Türkiye İstatistik Kurumu, Samsun Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü ve Resmi Gazete gibi kurum ve kuruluşlardan elde edilmiştir. Bununla birlikte, araştırmada konu ile ilgili yerli ve yabancı literatür, tez, rapor vb. kaynaklardan da materyal olarak yararlanılmıştır.

Proje Döngüsü Yönetimi (PDY), bir proje fikrinin ortaya çıkmasından projenin tamamlanmasına kadar geçen süre içerisindeki tüm aşamaları kapsayan bir kavramdır. PDY’nin başarılı bir şekilde

gerçekleşebilmesi Mantıksal Çerçeve Yaklaşımı (MÇY) kullanılmasına bağlıdır. MÇY, analiz ve planlama aşamalarından oluşmaktadır. Analiz aşaması ise beş aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama, mevcut durum analizi, ikinci aşama sorun analizi, üçüncü aşama paydaş analizi, dördüncü aşama amaç analizi ve beşinci aşama da strateji analizidir. Mevcut durum analizi, proje alanı ve hedef grupla ilgili genel durumun belirlenmesi ve sorunların ortaya konulmasıdır (European Commission, 2002). Bu araştırma kapsamında MÇY aşamalarından mevcut durum analizi yöntemi kullanılmıştır ve TÜB'nin mevcut durum analizi yapmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Birlikler, Yöneticiler ve Birlik Üyeleri ile İlgili Genel Bilgiler

Araştırma kapsamında ele alınan Organik Fındık TÜB'nin 2005 yılında kurulmaya başlamış, ortalama 656 üyeye sahip ve ortalama 51 köye hizmet vermektedirler. Çukur ve Saner (2012) tarafından Muğla İlinde yapılan çalışmada; Milas İlçesi Süt Birliği'nin 2,493 üyesinin olduğu ve 66 köye hizmet verdikleri tespit edilmiştir. Araştırmada Fındık TÜB'ne kayıtlı üye sayısı yüksek olmasına rağmen, üyelerin %38'inin aktif olmadığı tespit edilmiştir. Kılıç (2011) tarafından aynı bölgede tarımsal kalkınma kooperatifleri ile yapılan çalışmada aktif üye oranı %69 olup, TÜB'deki aktif üye oranı kooperatiflere kıyasla daha düşüktür. Gül-Gülyağı ve Yağlı Tohumlar Tarım Satış Kooperatifleri Birliği (GÜLBİRLİK) ortakları ile yapılan bir başka çalışmada da aktif ortak oranı %62 olarak tespit edilmiştir (Ertan ve Turan, 2001). Birlik yöneticileri ise ortalama 52 yaşında ve ortaokul düzeyinde eğitim seviyesine sahiptir.

Birliklerin %66'sının yöneticileri, ilkokul düzeyinde eğitim seviyesine sahiptir. Erkuş ve Özüdoğru (2005) tarafından Köy-Koop Kırklareli Birliği'nde 14 tarımsal kalkınma kooperatif yöneticileriyle yapılan çalışmada kooperatif yöneticilerinin %60'ının ilkokul, %40'ının ise lise mezunu, Everest (2009)'ün Çanakkale İlinde yaptığı çalışmada ise kooperatif yöneticilerinin %67.6'sının ilkokul, %6.8'inin üniversite mezunu olduğu ortaya konulmuştur. Tekirdağ İlinde yapılan diğer bir çalışmada (Başaran, 2003), kooperatif yöneticilerinin %29.3'ünün ilkokul ve %22'sinin üniversite mezunu, Karlı ve Çelik (2003)'ün çalışmasında ise tarımsal kalkınma kooperatifi yöneticilerinin %17.6'sının ilkokul, %64.8'inin ise lise mezunu olduğu tespit edilmiştir. Karami and Moghaddam (2005) tarafından İran'da tarım kooperatifleri üzerine yapılan çalışmada ise kooperatif yöneticilerinin ortalama 15 yıl eğitim seviyesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlardan Samsun İlindeki TÜB yöneticilerinin eğitim düzeyinin Çanakkale ve Kırklareli kooperatif yöneticileri ile aynı, Tekirdağ, GAP Bölgesi ve İran tarımsal kooperatif yöneticilerinden ise daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Birlik yöneticilerinin eğitim seviyesi düşük kişilerden olması, birliklerin başarısı önünde büyük engel olduğu düşünülmektedir. Araştırmada %1'i kadın, %99'u ise erkek olan birlik üyelerinin ortalama yaşı 55 ve eğitim seviyeleri ise ilkokul düzeyindedir. Hane halkı büyüklükleri 3,75 kişi olup, %90'ının asıl işi çiftçiliktir ve 33 yıldır tarımla uğraşmaktadırlar. Birlik üyelerinin 37 bin TL tarımsal, 9 bin TL tarım dışı olmak üzere ortalama 46 bin TL yıllık gelirleri bulunmaktadır. Fındık üreticilerinin ortalama 40 da araziye sahip oldukları ve bu arazinin %72'sinin mülk, %24'ünün ortağa tutulan ve %4'ünün ise kiraya tutulan araziden oluştuğu belirlenmiştir.

**Çizelge 1.** Birlikler, yöneticiler ve birlik üyeleri ile ilgili genel bilgiler

	Birlik					Yönetici		Birlik üyeleri	
	Kuruluş yıl	Mevcut üye sayısı (kişi)	Aktif üye sayısı (kişi)	Aktif üye oranı (%)	Hizmet verilen köy sayısı	Yaş	Eğitim durumu (yıl)	Yaş	Eğitim durumu (yıl)
Organik Fındık TÜB									
Çarşamba	2007	1,447	800	55.2	121	49	5	58	5.4
19 Mayıs	2005	320	320	100.0	15	45	5	54	6.1
Terme	2005	203	106	52.2	18	62	16	55	7.3
Toplam	-	656	408	62.1	51	52	8	55	6.2



## Birliklerin Amaçları ve Üst Örgütlenme Durumları

Birliklerin öncelikli amaçları; ürün kalitesini iyileştirmek, kendi mülkiyetine almadan pazara ürün sevk etmek ve ürünlerin pazarlama gücünü artırıcı tedbirler almak şeklinde belirlenmiştir. Birliklerin diğer öncelikli amaçları; üretici örgütlenmesini ve üretimi artırmak, ürünleri yüksek fiyatla pazarlamak, istihdama katkı sağlamak ve yeni ürün çeşitleri üretmek şeklindedir. İlgili kanunda yer verilmesine rağmen, üretimi talebe göre planlamanın birliklerin öncelikli amaçları arasında yer almadığı tespit edilmiştir (Çizelge 2). Acar ve Yıldırım'ın (2000) araştırmasındaki kooperatiflerde ortakların sütünü pazarlamak ve ihtiyaç

duyulan bazı girdileri uygun koşullarda ortaklara temin etmek, Özüdoğru'nun (2004) çalışmasında ise ürün alımı, tüketim, satış, işleme, kredi ve sigorta gibi daha geniş hizmetleri ortaklara sağlanmak şeklinde amaçlar öne çıkmıştır.

Fındık konusunda faaliyet gösteren birliklerin Meyve Üreticileri Merkez Birliği (MB)'ne üyelik durumları incelendiğinde; Merkez Birliğine sadece 19 Mayıs Fındık TÜB'nin üye olduğu, diğer iki birliğin ise üye olmadığı tespit edilmiştir. Birliklerin MB'ne üye olmama sebepleri; MB'ne güvenilmemesi ve MB'nin ürün grubu değil ürün bazında kurulması gerektiğinin düşünülmüştür.

Çizelge 2. Birliklerin temel amaçları

Amaçlar	Çarşamba Organik Fındık TÜB	19 Mayıs Organik Fındık TÜB	Terme Organik Fındık TÜB	Oran (%)
Üretimi talebe göre planlamak*	+			33.3
Ürün kalitesini iyileştirmek*	+	+	+	100.0
Kendi mülkiyetine almadan pazara ürün sevk etmek*	+	+	+	100.0
Ürünlerin pazarlama gücünü artırıcı tedbirler almak*	+	+	+	100.0
Üretici örgütlenmesini artırmak		+		33.3
Üretimi artırmak			+	33.3
Ekolojik ilçe kurmak	+			33.3
Ürünleri ambalajlı ve yüksek fiyatla satmak	+			33.3
İstihdama katkı sağlamak	+			33.3
Üreticiyi bilinçlendirmek		+		33.3
Yeni ürün çeşitleri üretmek		+		33.3

\* 5200 S.K. yer alan TÜB'leri amaçlarıdır.

## Birliklerin Gelir ve Gider Durumları

Tarımsal örgütlerin üyelerine daha fazla hizmet sağlayabilmeleri ve varlıklarını devam ettirebilmeleri, örgütlerin yeterli bir şekilde finanse edilebilmesine bağlıdır. TÜB'nin gelirleri 5200 Sayılı Kanun'a göre; üyelik aidatları, üyelere sağlanan danışmanlık hizmetleri karşılığında alınan ücretler, yurt içi ve yurt dışından

sağlanan bağış, fon ve yardımlar, taşınır-taşınmaz mallardan elde edilen gelirler, reklam, tanıtım ve yayın gelirleri ve birlik aracılığıyla pazarlanan ürünlerin satış bedeli üzerinden kesilecek hizmet payından oluşmaktadır (Anonim, 2004). Araştırma kapsamında ele alınan birliklerin ortalama 184 bin TL gelire sahip oldukları ve bu gelirin büyük çoğunluğunun (%73)



danışmanlık hizmetleri karşılığında alınan ücretlerden oluştuğu belirlenmiştir. Birliklerin gelirlerinin %16'sı üyelik aidatlarından, %7'si bağış, fon ve yardımlardan ve %4'ü de ürün pazarlamaya aracılıktan dolayı elde edilen gelirlerden oluşmaktadır (Çizelge 3).

GTHB tarafından 2015/19 nolu tebliğ kapsamında, tarım işletmelerine tarımsal danışmanlık hizmeti sunan kişi ve kuruluşlara destek verilmektedir. Bu kapsamda belirli koşulları yerine getiren tarım işletmelerine yılda 600 TL ödeme yapılmaktadır. Araştırmanın yapıldığı yıl üretici örgütleri ve ziraat odaları, tarımsal danışmanlık dernekleri veya vakıfları ve tarımsal danışmanlık şirketleri en fazla 8 tarım danışmanı istihdam edebilmekteydiler (Anonim, 2015). Ancak

2016 yılında çıkarılan bir kanunla üretici örgütlerinde tarım danışmanı istihdamına sınır getirilerek en fazla 5 kişiye düşürülmüştür (Anonim, 2016a). Oysa, birliklerin görev ve sorumluluklarını tam anlamıyla yerine getirebilmek için tarım danışmanları büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple, birliklerde istihdam edilen tarım danışmanı sayısı artırılmalı ve danışmanlık desteği devam ettirilmelidir. TÜB'de toplam 29 ve ortalama 9 kişi istihdam edildiği ve bu istihdam edilen kişilerin tarım danışmanlarından oluştuğu belirlenmiştir. Bu sebeple, birliklerin gelirlerinin tamamına yakını oluşturulan danışmanlık hizmetleri karşılığı alınan ücretler, danışmanlara maaş, sigorta ve yol masrafı olarak geri ödendiğinden birliklerin yıllık kârları, 9 bin TL'ye düşmektedir.

**Çizelge 3.** Birliklerin gelir ve giderleri

Organik Fındık TÜB	Üyelik Aidatları		Danışmanlık Hizmetleri		Yurt İçi/Dışı Bağış, Fon ve Yardımlar		Ürün Pazarlama		Toplam Finansman		
	Tutar (Bin TL)	Oran (%)	Tutar (Bin TL)	Oran (%)	Tutar (Bin TL)	Oran (%)	Tutar (Bin TL)	Oran (%)	Gelir (Bin TL)	Gider (Bin TL)	Kâr (Bin TL)
Çarşamba	50	12.0	360	85.0	-	-	10	3.0	420	400	20
19 Mayıs	20	23.0	60	69.0	-	-	6,5	8.0	87	85	2
Terme	6	13.0	30	65.0	10	21.0	-	-	46	40	6
Toplam	76	-	450	-	10	-	16,5	-	553	525	28
Ortalama	25	16.0	150	73.0	3,3	7.0	5,5	3.66	184	175	9

Türkiye'deki tarımsal örgütlerin etkili bir şekilde gelişme gösterememesinin en önemli nedenlerinden biri olarak, sermaye yetersizliği görülmektedir (Özüdoğru, 2004; Rehber, 2006; Kılıç, 2011). Tarımsal örgütlerin sermaye yetersizliğinin en önemli nedeni ise üyelerin sermaye katkısının yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır.

Tarımsal örgütlerin en önemli finansman kaynakları üyelerin sağlayacağı giriş sermayesi ve aidatlardır. Araştırma kapsamında incelenen birliklerin yalnızca %33.3'ünde üyelerden giriş sermayesi alınmaktadır. Üyelik aidatı ise birliklerin tamamında alınırken,

ortalama olarak 118 TL'dir. Birlik üyelerinin yaklaşık yarısı üyelik aidatını ya hiç ödememekte ya da ara sıra ödemektedirler. Bu durum, birliklerin gelirlerinde azalmaya ve dolayısıyla birliklerin piyasada rekabet güçlerinin azalmasına sebep olmaktadır.

Birliklerine üyelik aidatı ödeyen üyelerin oranı yalnızca %20'dir ve sadece 19 Mayıs Fındık TÜB'nde üyelerin tamamı birliklerine her zaman üyelik aidatı ödemektedirler (Çizelge 4). TÜB'lerin hiçbiri yedek akçe ayırmamaktadırlar. Oysa birliklerin yıllık gelirlerinin bir kısmını düzenli olarak yedek akçe olarak ayırmaları gerekmektedir.

**Çizelge 4.** Birliklerde giriş sermayesi alınma, üyelik aidatı ödenme durumları

Organik Fındık TÜB	Giriş sermayesi		Üyelik aidatı	Üyelik aidatı ödeme sıklıkları (%)	Üyelik aidatı ödenen miktar (TL/yıl)					
	Alınma durumu	Miktar (TL)			Alınma durumu	Hiçbir zaman	Ara sıra	Genellikle	Her zaman	En az ödenen
Çarşamba	-	-	+	20.0	50.0	30.0	-	100	100	100
19 Mayıs	+	150	+	-	-	-	100.0	100	200	150
Terme	-	-	+	10.0	60.0	30.0	-	100	-	105
Ortalama	33.3	-	100.0	10.0	36.6	20.0	33.3	100	100	118

### Birliklerin Yasal Görevlerini Yerine Getirme Durumları

TÜB'ün tabi olduğu 5200 Sayılı Kanun'un 5. Maddesinde birliklerin görevleri belirtilmiştir. Araştırma kapsamında incelenen birliklerin kanuni görevlerini yerine getirme durumları Çizelge 5'de verilmiştir. İncelenen birliklerin, ürünlerle ilgili her türlü kaydı tutmak ve iç pazar ve ihracata uygun çeşitlerin üretilmesini sağlamak, çevreyle uyumlu üretim tekniklerini yaygınlaştırmak, tarımsal uygulamaları izlemek, kayıtlarını tutmak ve belge düzenlemek, ürün kalitesini iyileştirici tedbirler almak, ürün

depolama, gerektiğinde depo kiralınmasına yardımcı olma gibi görevlerini etkili olarak yerine getirdikleri belirlenmiştir. Buna karşın, TÜB'lerin üyelerine girdi temininde yardımda bulunmak, üyelere teknik destek sağlamak, uluslararası ürüne özgü ortak piyasa düzenlemelerinin gerektirdiği görevleri yürütmek, paket ve ambalajlarla ilgili standartların uygulanmasını sağlamak gibi görevlerini ise etkili bir şekilde yerine getirmediği tespit edilmiştir. Kanunda belirtilen görevleri yerine getirmede en başarılı birlik 19 Mayıs Fındık TÜB iken, en başarısız birlik ise Terme Organik Fındık TÜB'dir.

**Çizelge 5.** Birliklerin 5200 S.K.'da yer alan görevleri yerine getirme durumu

5200 S.K. yer alan görevler	Çarşamba Organik Fındık TÜB	19 Mayıs Organik Fındık TÜB	Terme Organik Fındık TÜB	Toplam Skor <sup>a</sup>	Önem düzeyi
Tarımsal uygulamaları izler, kayıtlarını tutar ve belge düzenler.	5	5	4	14	2
Ürünlerle ilgili her türlü kaydı tutar.	5	5	5	15	1
Ürün kalitesini iyileştirici tedbirler alır ve ürün standartlarını uygular.	5	5	4	14	2
Ürün piyasa araştırması yapar ve yaptırır.	5	5	4	14	2
Ürünlere pazar bulur ve pazara arzını düzenler.	5	5	4	14	2
Üyelerine eğitim-yayım hizmeti verir ve danışman hizmeti sağlar.	5	5	4	14	2
Üyelerine girdi temininde yönlendirici yardımlarda bulunur.	4	5	4	13	3
Üyelerine teknik destek sağlar.	4	5	2	11	4
Çevreyle uyumlu üretim tekniklerini yaygınlaştırır.	5	5	5	15	1
Ürünlerin tanıtımıyla ilgili faaliyetlerde bulunur.	5	5	4	14	2
İç pazar ve ihracata uygun çeşitlerin üretilmesini sağlar.	5	5	5	15	1
Uluslararası ürüne özgü ortak piyasa düzenlemelerinin gerektirdiği görevleri yürütür.	4	5	4	13	3
Ürün depolanmasına, gerektiğinde depo kiralınmasına yardımcı olur.	5	4	5	14	2
Sözleşmeli üretimle ilgili faaliyetleri koordine eder.	4	5	5	14	2
Paket ve ambalajlarla ilgili standartların uygulanmasını sağlar.	1	1	1	3	5
Toplam skor <sup>a</sup>	67	70	60	-	-

<sup>a</sup>Toplam skor, yöneticilerin 5200 SK yer alan görevleri ilgili her bir soruya verdikleri cevapların ağırlıklı toplamı alınarak hesaplanmıştır. Birlik görevlerini yerine getirme durumları, 1 (kesinlikle katılmıyorum)'den 5 (kesinlikle katılıyorum)'e kadar değişmektedir.

### **Birliklerin Üyelerine Sağladıkları Hizmetler ve Üyelerin Bu Hizmetlerden Yararlanma Durumları**

Birliklerin tamamı üyelerine ürün pazarlamaya ve ihracata aracılık hizmeti sağlarken, pazarlanan ürünlerde ihracatın payı oldukça düşük (%31) kalmaktadır. İncelenen birliklerin tamamı, Alman RAPUNZEL firması aracılığıyla organik fındık ihracatı yapmaktadır. Pazarlanan ürünlerde 2013 yılı ihracatın payı ise Terme Organik Fındık ÜB'nde ise %50, Çarşamba Organik Fındık ÜB'nde %33 ve 19 Mayıs Organik Fındık ÜB'nde ise %10'dur. Organik fındık ihracatı 2011 yılında başlamış olup, günümüzde organik fındık talebi ve üretici sayısının artmasının etkisiyle ihracatta da artış yaşanmaktadır. Organik fındık ürün grubundaki birlik üyelerinin en önemli sorunlarından biri, ihracat yapılan firmanın kotasının olmasıdır. Firmanın kotası dolduğunda üyelerden organik fındık alınmamakta ve üyelerde ürünü tüccara konvansiyonel fındık ile aynı fiyatta pazarlamaktadırlar. Bu noktada organik fındık üretici birliklerinin alternatif firmalar bularak piyasada rekabet yaratması kaçınılmazdır. Aksi halde ürününü organik olarak pazarlayamayan üyeler bundan birliği sorumlu tutmakta ve birliğe karşı güveni, bağlılığı ve memnuniyeti azalmaktadır. Birlik üyelerinin yalnızca %38'inin piyasa fiyatından daha yüksek fiyat ile fındıklarını TÜB aracılığı ile ihracat yaptığı, %62'sinin yapamadığı tespit edilmiştir.

Birliklerin tamamı girdi temininde yönlendirici yardımda bulunmasına rağmen, birliklerin yalnızca birinde girdi temini hizmeti bulunmaktadır. Buna rağmen, üyelerin birliklerin girdi temininde yönlendirici yardımda bulunma hizmetinden faydalanma oranı ise yok denecek kadar azdır (%1.1). Birliklerin tamamı üyelerine yılda ortalama 3 kez organik tarım, iyi tarım ve bitkisel üretim sorunları konularında eğitim düzenlemesine rağmen, üyelerin birliklerin eğitim hizmetlerinden yararlanma oranları %42'dir. Üretici örgütlenmesi konusunda 3 birliğin 2'si üyelerine eğitim hizmeti sağlamasına rağmen, birlik üyelerinin sadece %8'i bu eğitimden yararlanmıştır. Ayrıca, birlik yöneticileri de ortalama 4 kez üretici örgütlenmesi konusunda eğitim almışlardır (Çizelge 6). Oysa, hem birlik yöneticilerinin hem de birlik üyelerinin örgütlenme bilincinin artırılabilmesi için eğitilmeleri kaçınılmazdır.

Güreşçi (2010)'nin Erzurum'un İspir İlçesinde yaptığı araştırmada Bal ÜB üyelerin kaydının tutulması, proje hazırlanması, üyelere aracılık ekipmanlarının

sağlanması, modern arıcılığın uygulanması, ulusal ve uluslararası eğitimlere katılma, bölge balının standardı ve sertifikasının oluşturarak piyasaya sürülmesi vb. faaliyetlerinin olduğu ortaya konulmuştur. Çukur ve Saner (2012)'in Muğla'nın Milas İlçesi Süt ÜB'deki araştırmalarında da birliğin üyelerin kayıtlarının tutulması, kaliteli süt üretimi, süt fiyatlarının belirlenmesinde borsa görevi, eğitim ve danışmanlık hizmeti, çiftlik ve tarla günü çalışmaları, ürün pazarlama, girdi temini, süt ödemelerinin zamanında yapılması, üyelerin tarımsal desteklerden yararlanmaları, üretici-sektör buluşmasının gerçekleştirilmesi gibi faaliyetleri bulunmaktadır. Erkuş ve Özüdoğru (2005)'nin Köy-Koop Kırklareli Birliği ile ilgili araştırmalarında birliğin bölgedeki süt fiyatlarının belirlenmesi, birim kooperatiflerden günlük süt toplanması ve pazarlanması, ortaklara vadeli girdi ve tüketim maddelerinin sağlanması şeklinde hizmetleri bulunmaktadır. Bozoğlu ve ark. (2001)'nin Trabzon'un Tonya ilçesindeki tarımsal kalkınma kooperatifin ortaklarına süt işleme ve süt ürünlerini pazarlama, daha ucuza girdi temin etme, girdi ve ürün piyasalarında rekabet ortamı yaratma gibi hizmetleri sağlandığını belirtmişlerdir. Buradan araştırma kapsamında incelenen birliklerin sağladıkları hizmetlerin daha kısıtlı olduğu ifade edilebilir.

Birliklerin sadece birinin web sitesi bulunmaktadır. Araştırmada ele alınan birliklerden Çarşamba Organik Fındık ÜB'nin girdi temini, ürün pazarlama ve eğitim hizmetlerini üyelerle aynı şartlarda üye olmayan çiftçilere de sağladıkları belirlenmiştir. Cook (1995), tarımsal kooperatiflerin üyelerine sağladığı hizmetlerden üye olmayanların da yararlanmasının, kooperatif üyelerinde isteksizlik yaratacağını vurgulamaktadır.

Tarımsal örgütlerin daha etkili hale gelebilmesi, kırsal alanda üyelere verilecek hizmetlerin, örgütlerin sermayelerinin güçlendirilebilmesi, üye-örgüt ilişkilerinin, üyelerin tarımsal gelirlerinin ve üye memnuniyetinin artırılabilmesi için projeye dayalı faaliyetlerinin geliştirilmesi gerekli görülmektedir (Kılıç Topuz ve Bozoğlu, 2015). Araştırma kapsamında ele alınan birliklerin herhangi bir proje başvurusunun olmadığı belirlenmiştir. Birliklerin üyelerine verdikleri hizmetleri, piyasada rekabet güçlerini, gelirlerini artırabilmesi için proje hayata geçirmeleri gerekmektedir. Bu sebeple, birlik yöneticileri ve çalışanlarına proje hazırlama, yazma ve proje kaynağı konusunda eğitim verilerek, bilgi ve beceri eksikliğinin giderilmesi gerektiği açıkça görülmektedir.

**Çizelge 6.** Birliklerin üyelerine sağladıkları hizmetler ve üyelerin bu hizmetlerden yararlanma durumları

Hizmetler	Çarşamba Organik Fındık TÜB	19 Mayıs Organik Fındık TÜB	Terme Organik Fındık TÜB	Üyelerin yararlanma durumu (%)
Çiftçi kaydı	Evet	Evet	Evet	100.0
Tarımla ilgili eğitim ve danışmanlık	Evet	Evet	Evet	42.4
Üretici örgütlenmesi eğitimi	Evet	Evet	Hayır	8.6
Ürün pazarlamaya aracılık	Evet	Evet	Evet	54.3
İhracata aracılık	Evet	Evet	Evet	38.1
Girdi temininde yönlendirici yardım	Evet	Evet	Evet	1.1
Girdi temini	Hayır	Evet	Hayır	1.1
Gazete, dergi vb. basılı materyal	Evet	Evet	Evet	-
Sosyo-kültürel etkinlikler	Evet	Evet	Hayır	-
Üretimle ilgili araç-gereç	Hayır	Evet	Hayır	-
Fındık alanlarının ruhsatlandırılması	Hayır	Evet	Hayır	-
Birliklerin web sitesi varlığı	Evet	Hayır	Hayır	-
Üye olmayan üreticilere hizmet sağlama	Evet	Hayır	Hayır	-

### Birliklerin Sorunları

Birliklerin en önemli sorunları; fındık üretimindeki kayıt dışılık ve birlik sermayesinin yetersiz olması şeklindedir. Birliklerin diğer sorunları ise sırasıyla; devlet desteğinin yetersiz olması, aracılardan fındık piyasasında rekabette üstün olmaları, birliklerin denetim eksikliği, tarımsal desteklerin birlikler aracılığıyla verilmemesi, birlik hizmetlerinin yetersiz olması ve üyelik aidatlarının düzenli olarak ödenmemesi şeklindedir (Çizelge 7).

Birlik yöneticilerinin bu sorunların çözümünde devletten beklentileri ise tarımsal desteklerin birlik aracılığıyla ödenmesi, bakanlık kararlarında birliklerinde fikrinin alınması gerektiği, 5200 Sayılı Kanun'un değiştirilerek, birliklerin kendi mülkiyetine

araç-gereç satın alabilmesi ve ürün pazarlayabilmesi ve organik üreticilerin tamamının ÇATAK desteği alması şeklindedir. Çiftçi (2015) tarafından Konya ilinde yapılan araştırmada da Damızlık Koyun Keçi yetiştirici birliğinin temel sorunlarının politik, ekonomik, sosyo-kültürel, teknolojik, etik ve yasal sorunlardan oluştuğu belirlenmiştir. Sağlam ve İnan (2014) tarafından yapılan araştırmada Uşak ilindeki tarımsal üretici örgütlerinin en önemli sorunlarının yasal sorunlar, yöneticilerin kooperatifçilik ve işletmecilik konusunda yeterli bilgiye sahip olmamaları, finansman, denetim ve eğitim olduğu, Serinikli ve Kumkale (2012) tarafından yapılan araştırmada ise kooperatif üst örgütlerinin en önemli sorunlarının finansman, mevzuat ve ortakların ilgisizliği olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7. Birliklerin sorunları

Birliklerin sorunları	Çarşamba Organik Fındık TÜB	19 Mayıs Organik Fındık TÜB	Terme Organik Fındık TÜB	Toplam skor <sup>a</sup>	Önem sırası
Kayıt dışı üretim	5	5	5	15	1
Birlik sermayesinin (işletme sermayesi) yetersizliği	5	5	5	15	1
Devlet desteğinin yetersizliği	4	5	5	14	2
Aracıların rekabette üstün olması	3	5	5	13	3
Birliklerin denetim eksikliği	3	4	5	12	4
Tarımsal desteklerin birlik aracılığıyla verilmemesi	1	5	5	11	5
Birliğin hizmetleri yetersiz	1	5	5	11	5
Üyelik aidatlarının düzenli olarak ödenmemesi	5	1	4	10	6
Yetersiz tarım danışmanı/danışman bulamamak	2	5	1	8	7
Ürünlerin pazarlanamaması	1	1	5	7	8
Niteliksiz personel/danışman	1	5	1	7	8
İyi tarım fiyat farkı yok, organik üründe rekabet yok	1	5	1	7	8
Alan bazlı fındık desteklemesi	5	1	1	7	8
Birlik-üye arasında güven eksikliği	3	1	1	5	9
Üyelerin eğitim seviyesi ve örgütlenme bilinci düşük	1	1	2	4	10
5200 Sayılı Kanun	2	1	1	4	10

<sup>a</sup> Toplam skor, yöneticilerin birliklerin sorunları ile ilgili her bir soruya verdikleri cevapların ağırlıklı toplamaları alınarak hesaplanmıştır. Yöneticilerin birliklerin sorunları hakkındaki görüşleri 1 (Önemsiz)'den 5 (Önemli)'e kadar değişmektedir.

## SONUÇ

Samsun İli, Türkiye’de en fazla fındık yetiştiren illerden biridir. Samsun İlinde yetiştirilen fındığın yaklaşık ¼’ünü sağlayan diğer ilçelerde fındık konusunda faaliyet gösteren herhangi bir tarımsal örgüt bulunmamaktadır. Fındık üretiminin olduğu fakat fındık konusunda faaliyet gösteren herhangi bir tarımsal örgüt bulunmayan diğer ilçelerde de örgüt kurulmalıdır.

Mevcut birlik üyelerinin yaklaşık ⅓’ü aktif değildirler. Birliklerin yaklaşık ⅔’ünde üyelere giriş sermayesi alınmamakta, üyelerin yaklaşık yarısı ise birliklerine aidat ya hiç ödememekte ya da ara sıra ödemektedirler. Bu da birliklerin gelirlerinin ve dolayısıyla üyelerine sağladıkları hizmetlerin azalmasına sebep olmaktadır. Üyelerin giriş sermayesi ve üyelik aidatı ödeme oranlarının artırılabilmesi için

birliklerin özellikle girdi temini ve ürün pazarlanması konusunda aktif olarak rol alması ve bu konuda üreticilere eğitim düzenlenmesi kaçınılmazdır.

Birliklerin en önemli sorunları; fındık üretimindeki kayıt dışı üretim, birliklerin gelirlerinin yetersiz olması, araçlarla rekabet edememeleri, üyelik aidatlarının düzenli olarak ödenmemesi ve üyelerin birliklerine yeterince güvenmemeleri şeklindedir. Bu sorunların çözümünde en önemli araç birliklerin performanslarının artırılmasıdır. Fındık TÜB’nin performanslarının artırılması için ise; birliklerin ürün pazarlama, ihracat ve girdi temininde daha aktif olması, üyelere teknik yardım sağlaması, üyelerin ise sorumluluklarını yerine getirmeleri gerekli görülmektedir. TÜB’nin en önemli sorunu olarak görülen sermaye yetersizliğinin giderilebilmesi için öncelikli olarak projeye dayalı ulusal ve uluslararası desteklerden yeterince



yararlanabilmeleri gerekli görülmektedir. Bu sayede performansı artan birlikler, üyelerine daha fazla hizmet götüreceğinden üyelik aidatı toplayamama, birlik hizmetlerinin yetersiz olması ve birlik-üye arası güven eksikliği sorununa çözüm getirilebilecektir. Bu durum birliklerin gelirinin daha da artmasına sebep olacaktır. Geliri artan birlikler, piyasada daha güçlü konuma gelecek ve araçlara karşı rekabet üstünlüğü artacağından ürün fiyatının artırılmasına da etkileri olabilecektir. Ayrıca birlik üyelerine üyelik aidatlarının önemi konusunda eğitimler düzenlenmeli, üyelerin bu konudaki bilgi düzeyleri artırılmalıdır.

Birlik yöneticilerinin eğitim seviyesi oldukça düşüktür. Birliklerin daha başarılı olabilmeleri için yönetimindeki kişilerin eğitim seviyesi daha yüksek kişilerden oluşması ve tarımsal örgütlenme ile ilgili daha fazla eğitimlere katılmaları gerekli görülmektedir. Örgütlenme bilinci düşük olan üreticilerin sorunu ise eğitimle giderilebilecektir. Bu konuda sadece birlik üyelerine değil birlik yöneticilerine de tarımsal örgütlenme konusunda eğitim verilmelidir. Bakanlık

ve üniversitelerden bu konuda sürekli yardım alınması gerekli görülmektedir.

Birlikler ilgili kanunda belirtilen görevlerin büyük çoğunluğunu yerine getirmesine rağmen, üyelerine girdi temini ve teknik destek gibi görevlerini etkili bir şekilde yerine getirmediği tespit edilmiştir. Birliklerin üyelerine ürün pazarlamaya ve ihracata aracılık, eğitim, yayım ve danışmanlık hizmetleri ve girdi temininde yönlendirici yardımlarda bulunmak gibi hizmetleri sağlamasına rağmen, birlik üyelerinin bu hizmetlerden yararlanma oranları oldukça düşüktür. Birliklerin 1/3'ü üye olmayan üreticilere de hizmet sağlamaktadırlar. Birlikler mevcut imkânlarını sadece üyelere sağlamalı, diğer üreticiler de örgütlere üye olmaya teşvik edilmelidir. Birliklerin çoğunluğunun web sitesi olmadığı veya web sitelerinin aktif olarak kullanılmadığı belirlenmiştir. Birliklerin faaliyetlerini daha etkili olarak yapabilmeleri ve özellikle yurt dışı tanıtımlarının yapılabilmesi için aktif olarak kullanılan web sitelerinin bulunması gerekli görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Acar İ, Yıldırım İ, 2000. Mandıra işleten Dönerdere tarımsal kalkınma kooperatifine ortak işletmelerin ekonomik analizi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 10 (1): 61-70.
- Anonim, 2004. 5200 sayılı Tarımsal Üretici Birlikleri Kanunu, 06.07.2004 tarih 25514 Sayılı Resmi Gazete, <http://www.resmigazete.gov.tr/default.aspx> (Erişim Tarihi: 10.01.2018).
- Anonim, 2014. Samsun Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü kayıtları (Erişim Tarihi: 4.01.2017).
- Anonim, 2015. Resmi Gazete, 30.05.2015 tarih 29371 Sayılı Kanun, Tarımsal Yayım ve Danışmanlık Hizmetlerine Destekleme Ödemesi Yapılması Hakkında Tebliğ (Erişim Tarihi: 5.04.2017).
- Anonim, 2016a. Resmi Gazete, 10 Ekim 2016 tarih 29853 Sayılı Kanun, Tarımsal Yayım ve Danışmanlık Hizmetlerine Destekleme Ödemesi Yapılması Hakkında Tebliğ, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/10/20161010-2.htm> (Erişim Tarihi: 29.05.2017).
- Anonim, 2016b. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel üretim istatistikleri, İlçelere göre üretim istatistikleri, <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul> (Erişim Tarihi: 16.03.2017).
- Anonim, 2017. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel üretim istatistikleri, <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul> (Erişim Tarihi: 16.03.2017).
- Anonymous, (2014a). Food and Agriculture Organization. <http://www.fao.org/faostat/en/#data> (Date of access: 5 February 2018).
- Anonymous, (2014b). United States Department of Agriculture, Turkey Tree Nuts Annual Report 2014, (Date of access: 10 April 2018).
- Başaran B, 2003. Uluslararası Çalışma Örgütü'nün Yeni Kooperatif Standartları ve Ülkemiz Kooperatiflerinin Uyumunu: Trakya Bölgesi Tarım Kooperatifleri Örneği. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119s.
- Bozoğlu M, Cinemre H, Ceyhan V, 2001. Tarımsal sanayinin geliştirilmesinde kooperatifleşme: Tonya örneği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 16(2): 23-29.
- Cook ML, 1995. The Future of U.S. Agricultural Cooperatives: A Neo-Institutional Approach. American Journal of Agricultural Economics, 77(5): 1153-1159.
- Çiftçi İ, 2015. Damızlık Koyun-Keçi Yetiştiricileri Birliklerinin Sürdürülebilir İşletmecilik Modeli: Konya İli Örneği. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s.
- Çukur F, Saner G, 2012. Süt sığırcılığının geliştirilmesinde birliklerin rolü ve önemi: Milas ilçesi süt üreticileri birliği örneği. X. Tarım Ekonomisi Kongresi, 5-7 Eylül 2012, Konya.
- Doğan H.G, 2011. Türkiye'deki Üretici Birliklerinin Üretici Örgütlenmesinde Yeri ve Önemi (Kazova Bölgesi Yaş Sebze Ve Meyve Üreticileri Birliği Örneği. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 114s.
- Erkuş A, Özüdoğru H, 2005. Köy-Koop Kırklareli Birliği'nin ekonomik analizi ve yöneticilerinin kooperatif işletmelerinin başarısına etkilerinin değerlendirilmesi. Üçüncü Sektör Kooperatifçilik Dergisi, 150: 3-22.



- Ertan A, Turan A, 2001. GÜLBİRLİK ortaklarının kooperatif ortak ilişkisi yönünden analizi. Süleyman Demirel Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 6(2): 29-43.
- Everest B, 2009. Tarımsal Ürünlerin Pazarlanmasında Çiftçi Örgütlerinin Rolü ve Önemi: Çanakkale Tarımsal Kalkınma Kooperatifleri Örneği. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s.
- European Commission, 2002. Project Cycle Management Handbook. [http://www.sle-berlin.de/files/sletraining/PCM\\_Train\\_Handbook\\_EN-March2002.pdf](http://www.sle-berlin.de/files/sletraining/PCM_Train_Handbook_EN-March2002.pdf) (Date of access: 3 May 2018).
- Güreşçi E, 2010. Tarımsal kalkınmada tarımsal üretici birliklerinin önemi: İspir Bal Üretici Birliği örneği. IX. Tarım Ekonomisi Kongresi, 22-24 Eylül 2010, Şanlıurfa.
- Karami E, Moghaddam K.R, 2005. Modeling determinants of agricultural production cooperatives' performance in Iran. Agricultural Economics, (33): 305-314.
- Karlı B, Çelik Y, 2003. GAP alanındaki tarım kooperatifleri ve diğer çiftçi örgütlerinin bölge kalkınmasındaki etkinliği. 116, Yayın no: 97 ISBN 975-407-122-5, Şanlıurfa.
- Kılıç B, 2011. Samsun İlindeki Tarımsal Kalkınma Kooperatiflerinde Ortak-Kooperatif İlişkilerinin Analizi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 158s.
- Kılıç Topuz B, Bozoğlu M, 2015. Samsun İlindeki Tarımsal Kalkınma Kooperatiflerinde Ortak-Kooperatif İlişkilerinin Analizi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 30(3): 246-253.
- Özudoğru H, 2004. Köy-Koop Kırklareli Birliği'nin Ekonomik Analizi ve Yöneticilerin Kooperatif İşletmelerinin Başarısına Etkilerinin Değerlendirilmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Rehber E, 2006. Tarımda Yeni Nesil Kooperatifler. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Türktarım Dergisi, 171: 40-43.
- Sağlam U, İnan İH, 2014. Uşak ilindeki üreticilerin tarımsal üretici örgütlenmesi ve sorunları hakkındaki bilgi düzeyleri. XI. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi 3-5 Eylül 2014, Samsun.
- Serinikli N, Kumkale İ, 2012. Türkiye'deki Kooperatif Üst Örgütlerinin (Bölge Birliklerinin) Sorunları ve Çözüm Önerileri. Trakya Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 14(1): 269-290.
- Yamane T, 1967. Elementary Sampling Theory. Prentice Hall Inc., Englewoods, New Jersey.



## Ekim Zamanının Bazı Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Genotiplerinde Yağ Kalitesi Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi

Ferhat ÖZTÜRK<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma; Diyarbakır koşullarında farklı ekim zamanı uygulamasının Ayçiçeği çeşitlerinin kalite özellikleri üzerine etkilerini incelemek amacıyla 2015 yılında yürütülmüştür. Araştırma bölünmüş parseller deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Çalışmada 2 farklı ekim zamanı (erken ve geç ekim) ve 4 farklı ayçiçeği çeşiti (Sanay MR, Sanbro, Sirena ve Tarsan 1018) kullanılmıştır. Araştırmada ayçiçeğinde doymuş ve doymamış yağ asitleri içerikleri incelenmiştir. Araştırma sonucunda; Ekim zamanı, çeşit ve ekim zamanı x çeşit interaksyonunun yağ oranı üzerine önemli bir etkisinin olmadığı, yağ asitleri kompozisyonu bakımından ekim zamanın, palmitik, palmitoleik, oleik, linoleik asit oranı üzerinde, çeşitler arasında ise oleik, linoleik ve oleik/linoleik yağ asidine oranı bakımından önemli farklılıklar olmuş ve ekim zamanı x çeşit interaksyonunun, oleik, linoleik, palmitik, araşidik ve oleik/linoleik yağ asid oranı bakımından önemli bir etkisi bulunmuştur. Linoleik asit oranı bakımından en yüksek oran, geç ekim uygulaması Sanbro (% 62.12) ve Sirena (% 62.49) çeşitlerinde elde edilirken, en yüksek oleik asit oranı erken ekim uygulaması Tarsan 1018 (% 35.79) çeşidinden elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ayçiçeği, çeşit, ekim zamanı, yağ asiti.

## Effects of Different Sowing Dates on The Oil Quality of Some Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Genotypes

**ABSTRACT:** This study was carried out to determine the effect of different sowing time on seed yield and quality in four sunflower cultivars grown conditions of Diyarbakır in 2015. The experiment was arranged in split plot trial design with three replication. In the study, two different sowing dates (early and late) and four Sunflower cultivars (Sanay MR, Sanbro, Sirena ve Tarsan 1018) were used as material. The content of saturated and unsaturated fatty acids in the sunflower was investigated in the study. The result showed that sowing date, variety and sowing time x variety interaction affected no-significantly oil rate but sowing date affected significantly palmitic, palmitoleic and oleic/linoleic rate. Significant sowing date x genotypes interaction was observed. The highest linoleic values were found at late sowing by Sanbro (62.12%) and Sirena (62.49%) genotypes, in addition to, the highest oleic values were determined at early sowing by Tarsan 1018 (35.79%) genotypes.

**Keywords:** Sunflower, genotype, sowing date, fatty acid.

<sup>1</sup> Ferhat ÖZTÜRK (0000-0002-2743-4285), Şırnak Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Şırnak, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ferhat ÖZTÜRK, fozturk@sirnak.edu.tr

## GİRİŞ

Yağlı tohumlar protein, yağ, karbonhidrat ve mineral madde içeriğine sahip olması nedeniyle insan ve hayvan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Yüksek ve kaliteli yağ oranı (%40-50) içeriği nedeniyle bitkisel yağ üretiminde önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca sanayi sektöründe de önemli bir hammadde kaynağıdır. Ayçiçeği dünyada ve ülkemizde önemli bir yağ bitkisidir. Dünyada, yağ bitkileri ekim alanlarına bakıldığında ayçiçeği yaklaşık olarak 26.2 milyon ha'dır. Bu veriler dikkate alındığında ayçiçeğinin oldukça geniş bir adaptasyon alanı olduğu görülmektedir. Ülkemizde ise 2016 yılı verilerine göre, ekim alanı 718 bin ha iken üretim yaklaşık olarak 1.7 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (FAO, 2016). Ülkemizde özellikle bitkisel yağ üretiminin büyük bir çoğunluğu (% 80) yağlı tohumlu bitkilerden karşılanmaktadır. Bitkisel yağ üretiminin yaklaşık olarak %65'i ayçiçeğinden karşılanırken, geri kalan kısım ise çiyit, zeytin, soya ve diğer yağlı tohumlu bitkilerden karşılanmaktadır (Yosmanoğlu, 2002; Çetin ve Başalma, 2005). Bitkisel yağlarda kalite genel anlamda triasilgliserolün üç tip yağ asit oranına bağlıdır: doymuş, tekli doymamış ve polin doymuş, ancak bunların beslenme ve teknolojik özellikleri aynı zamanda yumuşayan bileşenler, özellikle steroller ve tokoferollere de bağlıdır. Ayçiçeğinde doymamış yağ asitlerinin %14-43'ünü oleik asit ve %44-75'ini linoleik asit oluştururken %0.7'sini de diğer asitler oluşturmaktadır (Baydar ve Turgut, 1999). Linoleik asit oranının yüksekliği yağlarda kalitesini artıran bir özellik olarak kabul edilmektedir (Wagner ve ark., 2001). Linoleik asit yağdaki doyunluk oranını azaltırken, sindirimi ve kana geçişini kolaylaştırmaktadır (Kolsarıcı ve ark., 1995). Ayçiçeği yağı, Theamin, B1, B3, B6 vitaminleri bakımından oldukça zengin bir içeriğe sahiptir (Lahaye ve ark., 2004).

Ayçiçeğinin yetiştirildiği bölge, genotip ve ekim zamanı yağ asit kalitesi üzerinde etkisi önemlidir (Harris ve ark., 1980; Unger ve Thompson, 1982; Garside, 1984; Unger, 1986; Lajara ve Diaz, 1990). Ayçiçeği genotiplerinde yapılan çalışmalarda, linoleik asit içeriği ve tokoferol konsantrasyonu arasında olumlu bir korelasyon olduğu belirlenmiştir

(Kamal-Eldin ve Andersson, 1997). Ayçiçeğinin optimum gelişmelerini sağlayabilmesi için en uygun sıcaklığın ortalama 25 °C olması gerekmektedir. 36-40 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda polen tozu çimlenemediği için, yabancı tozlanma tehlikeye düşmektedir. Ayçiçeğinde geciken ekimlerin özellikle de çiçeklenme döneminde, sıcaklığın artmasından dolayı döllenme üzerinde olumsuz etkisi bulunmaktadır. Özellikle tohumun gelişme döneminde ortaya çıkan yüksek sıcaklık yağ asitleri bileşimini etkileyerek yağın kalitesini düşürmektedir (Kolsarıcı ve ark., 1987).

Gün ışığı ayçiçeğinde farklı agronomik özellikler altında yağ asidi üzerinde olumlu etkiye sahiptir (Gielen, 1992; Dobarganes ve ark., 1993; Gallina Tosci ve ark., 1997). Ayçiçeğinde kabuk gelişimi sırasında toplamdaki güneş ışığı ve gün uzunluğunun yağdaki oleik ve linoleik yağ asitlerinin günlük değişimlerini önemli bir ölçüde etkilediği belirlenmesine karşın sıcaklığın etkili olmadığı belirtilmiştir. Diğer taraftan, tarla ve kontrollü ortamlarda yapılan çalışmalarda standart çeşitlerde düşük sıcaklık, linoleik asit içeriğini artırırken, olgun tohumlarda ise oleik asit içeriğini azalttığı belirtilmiştir (Keefer ve ark., 1976; Goyne ve ark., 1979; Harris ve ark., 1980; Tremolieres ve ark., 1982; Champolivier ve Merrien, 1996).

Bu çalışma, Diyarbakır ili koşullarında farklı ekim zamanının bazı ayçiçeği genotiplerinde yağ kalitesi üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü araştırma arazisinde 2015 yılında yürütülmüştür. Araştırmada materyal olarak, Sanay MR (erkenci), Sanbro (erkenci), Sirena (orta geçici) ve Tarsan 1018 (erkenci) olmak üzere 4 adet ticari çeşit kullanılmıştır.

Deneme alanı toprak özelliği, ağır yapılı (%71,6 killi), organik madde miktarı düşük (%1.25) ve fosforca zayıf (1.63 kg da<sup>-1</sup>), orta kireçli (%13,02), tuzsuz (%0.01-0.02) ve orta derecede alkali (pH 7.73) reaksiyonludur.

**Çizelge 1.** Diyarbakır İline ait 2015 yılı iklim verileri

	Aylar											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ort. Nem (%)	92	92.5	86.2	79.7	59.2	36.4	24.3	27.7	26.6	60.1	62.7	61.6
Max. Sıc.(°C)	14.7	15.6	20.2	28.8	35.8	39.1	43.9	43	39.9	32.1	22.4	17.8
Min. Sıc.(°C)	-2.4	0.7	2.1	5.3	10.9	15.7	20.9	20.2	17.3	11.8	2.8	-2.1
Ort. Sıc. (°C)	2.0	5.0	7.6	12.1	18.9	25.6	30.9	30.1	26.9	18.1	9.5	3.8
Top. Yağ.(mm)	66.6	65.8	122.2	42.4	28.5	3.4	0	0	0	99.2	9	23.2

\*Diyarbakır Meteoroloji Müdürlüğü

Araştırmanın yapıldığı 2015 yılına ait iklim verilerine göre, erken ekim yapılan Nisan-Ağustos ayları ortalama sıcaklık 23.52°C olarak gerçekleşmiştir. Geç ekimde Haziran-Ekim ayları ortalama sıcaklık 26.32°C olarak kaydedilmiştir (Çizelge 1).

Araştırma bölünmüş parseller deneme desenine göre 3 tekerrürlü (ekim zamanları ana parselde, ayçiçeği çeşitleri alt parsellerde) ve her parsel 70 cm sıra arası, 30 cm sıra üzeri olmak üzere 4 m sıra uzunluğunda 4 sıra olacak şekilde kurulmuştur. Erken ekim Nisan ayının ilk haftasında, geç ekim ise Haziran ayının 2. Haftasında, her ocakta 3 tohum olacak şekilde ocak usulü ile elle yapılmıştır. Ekim öncesi her parselde 9 kg da<sup>-1</sup> N ve 7 kg da<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hesabına göre gübre uygulaması yapılmıştır. Bitkiler 10-12 cm uzunluğa ulaştığında her ocakta bir bitki olacak şekilde tekleme yapılmıştır. Çapalama işlemi parsellerin sıra arası ve sıra üstündeki yabancı ot durumuna göre yapılmıştır. Sulama uygulaması bitkinin ihtiyaç duyduğu dönemlerde olmak üzere 4 kez karık sulama yöntemi ile yapılmıştır. Kuş zararına karşı tane dolun döneminde parseldeki bitkilerin tablaları, yeterince hava alacak şekilde delinerek naylon torba ile bağlanmıştır. Bitkiler hasat olgunluğuna geldiği dönemde, erken ekilen parseller 10.8.2015, geç ekim yapılmış olan parseller 14.10.2015 tarihinde, her parselde yanlardan birer sıra, parselin alt ve üst kısımlarından 50'şer cm kenar tesiri olarak biçildikten sonra kalan 1.4 m x 3.0 m = 4.2 m<sup>2</sup> 'lik alanda hasat yapılmıştır. Hasattan sonra tablalar, dışarda gölge bir yerde 3-5 gün kurutulmuş ve ayrı ayrı harman edilmiştir. Harmanlanarak temizlenmiş tohumlar mikserde öğütüldü. Yağ oranı, diethyl kullanılarak Soxhlette tespit edildi. Yağ asitleri kompozisyonları TUBİTAK-MAM araştırma merkezinde yapıldı. Araştırmalardan elde edilen

veriler Bölünmüş Parseller Deneme Desenine göre JMP 10 (SAS Institute Inc.) istatistik programında birleşik varyans analizine tabi tutulmuş, incelenen özellikler üzerine istatistiksel olarak önemli etkiye sahip faktörlerin ortalamaları arasındaki farklılıklar Tukey (0.05) testine göre belirlenmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Varyans analiz çizelgesi incelendiğinde, yağ oranı üzerine ekim zamanı, çeşit ve ekim zamanı x çeşit interaksiyonunun bir etkisi görülmemiştir. Ekim zamanının, palmitik, palmitoleik, oleik, linoleik asit içeriği bakımından P<0.05 düzeyinde önemli bir etkiye sahip olmuştur. Çeşit arasında, oleik, linoleik ve oleik/linoleik yağ asidine oranı bakımından P<0.01 düzeyinde, palmitoleik açısından ise P<0.05 düzeyinde önemli olmuştur. Ekim zamanı x çeşit interaksiyonunun, oleik, linoleik, araşidik ve oleik/linoleik yağ asit oranı bakımından P<0.05 düzeyinde, palmitik bakımından ise P<0.01 düzeyinde istatistiki olarak önemli olmuştur (Çizelge 3).

### Yağ Oranı

Araştırmada uygulamalar arasında yağ oranı bakımından istatistiki olarak farklılık görülmemiş olup, yağ oranı %40.0-41.9 arasında değişim göstermiştir. En yüksek yağ oranı erken ekim uygulaması Sirena çeşidinde (%41.90) elde edilmiştir. Çeşit ortalamalarına göre, en yüksek yağ oranı %41.30 ile Sirena çeşidinden elde edilmiştir. Ekim zamanı ortalamalarına göre, en yüksek yağ oranı geç ekim uygulamasından (%41.32) tespit edilmiştir (Çizelge 4). Ayçiçeğinde tane olum döneminde sıcaklığın düşmesi

ve ekim zamanının gecikmesinden dolayı yağ oranında azalış olduğu belirtilmiştir (Bange et al., 1997; Patané et al., 2017). Çalışmamızdaki sonuçlara benzer olarak, Çalışkan ve ark. (2002)'de erken ekimde yağ oranının, geç ekimden (%41.4) daha yüksek olduğunu bildirmişler. Bir başka çalışmada ise en yüksek yağ oranı erken ekimde elde edilmiştir (Öztürk ve ark., 2017). Ayçiçeğinin yağ oranındaki bu farklılıklar ekim zamanından ve çeşitlerin genetik yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır (Kıllı, 1997). Konu ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda da benzer şekilde yağ

oranının büyük ölçüde çeşide ve yetiştirme şartlarına bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Stanojevic ve ark., 1998; Özer ve ark., 2003; Coşge ve Ulukan, 2005). Denemede ham yağ oranının farklı olmasının nedenleri arasında büyük ölçüde çeşit farklılığı etkili olmakla birlikte, ekim zamanındaki farklılıklarda etkili olmuştur. Ayrıca farklı ekolojide yapılan bazı çalışmalarda yağ oranı %35-50 arasında belirlenmiş olup, bu çalışmalardan (Karaslan, 2001)'de yaptığı çalışma sonucunda elde ettiği veriler bulgularımızı destekler niteliktedir.

**Çizelge 2.** Yağ asitleri kompozisyonuna ait varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	Kareler Ortalaması								
	SD	Yağ Oranı (%)	Palmitik	Palmitoleik	Stearik	Oleik	Linolik	G-Linolenik	A-Linolenik
Bloklar(B)	2	2.765	0.1287	0.0022	0.0807	4.2252	3.512	0.00045	0.00004
Ekim Zamanı (EZ)	1	2.535 <sup>öd</sup>	2.0358*	0.0715*	1.2015 <sup>öd</sup>	279.143*	310.033*	0.00082 <sup>öd</sup>	0.00034 <sup>öd</sup>
Hata 1	2	22.097	0.0565	0.0036	0.2793	5.661	4.270	0.00038	0.00004
Çeşit(Ç)	3	1.148 <sup>öd</sup>	0.0793 <sup>öd</sup>	0.0037*	0.2527 <sup>öd</sup>	38.697**	38.479**	0.00013 <sup>öd</sup>	0.00015 <sup>öd</sup>
EZ x Ç	3	0.655 <sup>öd</sup>	0.2964**	0.0024 <sup>öd</sup>	0.1247 <sup>öd</sup>	17.040*	17.345*	0.00099 <sup>öd</sup>	0.00012 <sup>öd</sup>
Hata 2	12	3.224	0.04912	0.0010	0.1692	4.340	3.250	0.00048	0.00009
CV1 (%)		4.38	3.15	19.02	9.42	6.80	3.25	6.12	7.55
CV2 (%)		1.51	3.38	35.86	12.11	7.77	7.71	0.10	4.82

**Çizelge 3.** Ayçiçek yağının Yağ Asitleri Kompozisyonunu Etkileyen Ekim Zamanı ve Çeşit Parametrelerine Ait Varyans Analiz

Varyasyon Kaynağı	Kareler Ortalaması							
	SD	Araşidik <sup>a</sup>	Eikosadienoik	Lignoserik	TDYA	TDMYA	TDMYA/ TDYA	C18:1/ C18:2
Bloklar(B)	2	0.00038	0.00265	0.00024	0.3445	0.2974	0.1941	0.0031
Ekim Zamanı (EZ)	1	0.00202*	0.00082 <sup>öd</sup>	0.00375 <sup>öd</sup>	0.1204 <sup>öd</sup>	0.3775 <sup>öd</sup>	0.1082 <sup>öd</sup>	0.2281*
Hata a	2	0.00005	0.00130	0.00024	0.2673	0.1292	0.1422	0.0032
Çeşit(Ç)	3	0.00034 <sup>öd</sup>	0.00363 <sup>öd</sup>	0.00034 <sup>öd</sup>	0.0899 <sup>öd</sup>	0.0652 <sup>öd</sup>	0.0493 <sup>öd</sup>	0.0283**
CV 1(%)		0.00078 <sup>öd</sup>	0.00463 <sup>öd</sup>	0.00056*	0.5400 <sup>öd</sup>	0.5918 <sup>öd</sup>	0.2951 <sup>öd</sup>	0.0099 <sup>öd</sup>
CV 2(%)		0.00044	0.00525	0.00012	0.2774	0.1877	0.1581	0.0033



**Palmitik (C16:0)**

Palmitik asit oranı bakımından, en yüksek değer erken ekim uygulamasında Sanbro (%7.61), Sanay Mr (%7.43) ve Tarsan 1018 (%7.29) çeşitlerinden elde edilirken, en düşük ise geç ekim ve Sanbro çeşidinden (%6.49) elde edilmiştir.

Çeşit ortalamalarına göre en yüksek oran Tarsan 1018 çeşidinden (%7.13), en düşük oran Sirena çeşidinden (%6.86) elde edilmiştir. Ekim zamanı ortalamalarına göre, erken ekim uygulamasında en yüksek değere

(%7.31) ulaşılırken, geç ekimde ise palmitik asit oranı %6.73 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4).

Düşük veya yüksek palmitik asit oranı tane olum dönemindeki sıcaklıktan etkilenebilmektedir. Çalışmada palmitik asit oranı erken ekim uygulamasında tane olum döneminde hava sıcaklığının yüksek olmasından dolayı daha yüksek olmuştur. Bulgularımız, (Stumps, 1989; Ferfua ve Vannozzi, 2015)'nin tane olum döneminde yüksek sıcaklığın palmitik asit oranında bir artış meydana getirdiğini belirten bulgularıyla paralellik göstermiştir.

**Çizelge 4.** Farklı ekim zamanlarında ekilen ayçiçeği çeşitlerine ait ortalama yağ ve palmitik asit oranı değerleri.

Çeşitler/ Ekim Zamanı	Yağ Oranı (%)			Palmitik		
	Erken	Geç	Ortalama	Erken <sup>a</sup>	Geç	Ortalama
Sanay MR	40.70±1.57	41.33±1.60	41.02±0.01	7.43±0.15 a	6.67±0.18 cd	7.05±0.20
Sanbro	40.90±1.12	41.03±0.97	40.97±0.66	7.61±0.01 a	6.49±0.17 d	7.05±0.26
Sirena	41.90±1.16	41.70±0.62	41.30±0.61	6.93±0.21 bc	6.79±0.09 cd	6.86±0.10
Tarsan 1018	40.17±1.30	41.20±0.58	40.68±0.67	7.29±0.03 a	6.97±0.13 bc	7.13±0.09
Ortalama	40.67±0.56	41.32±0.44	40.99±0.35	7.31±0.09 a	6.73±0.08 b	7.02±0.35
LSD <sub>EZ</sub>	öd			0.41		
LSD <sub>Ç</sub>	öd			öd		
LSD <sub>EZ x Ç</sub>	öd			0.39		

±: Ortalamaların Standart Hatası, aynı harf grubuna giren ortalamalar arasında fark yoktur. öd: önemli değil

**Palmitoleik (C16:1)**

En yüksek palmitoleik asit oranı erken ekim uygulamasında Sanbro çeşidinden (%0.263) elde edilmiştir. Çeşit ortalamalarına göre en yüksek palmitoleik asit oranı Sanbro (%0.180) ve Sanay MR (%0.190) çeşitlerinden elde edilirken, en düşük oran Sirena çeşidinde (%0.133) elde edilmiştir. Ekim zamanı ortalamaları bakımından, erken ekim uygulamasında (%0.223) en yüksek değer elde edilmiştir (Çizelge 5). Yağ bitkilerinin yağ asit içerikleri sabit olmayıp; çeşitlerin karakteristik farklılıklarından, çevresel faktörlerden ve sıcaklıktan etkilenebilmektedir. Erken ekim uygulamasında palmitoleik asit oranının yüksek bulunmasının nedeni

olarak araştırmada kullanılan çeşitlerin farklı özelliklere sahip olması ve tane dolun dönemindeki yüksek sıcaklıktan ileri geldiği düşünülmektedir. Patane ve ark. (2017), geç ekim uygulamasında daha yüksek palmitoleik asit oranı olduğunu belirterek, çalışmamızdan farklı bir sonuç bildirmişlerdir.

**Stearik (C18:0)**

Araştırma sonucuna göre, uygulamalar arasında stearik asit oranı bakımından farklılık görülmemiş ve asit oranı %4.03-5.02 arasında değişim göstermiştir. En yüksek oran geç ekim uygulamasında ve Sirena çeşidinde (%5.02) elde edilirken, çeşit ortalamalarında da en yüksek oran Sirena çeşidinden (%4.65) elde

edilmiştir. Ekim zamanı ortalamalarına göre en yüksek stearik asit oranı geç ekim uygulamasında (%4.59) belirlenmiştir (Çizelge 5). Popa ve ark., (2017), ekim zamanı ve hava koşullarının çeşitlerin stearik asit oranı üzerinde etkili olmadığını, erken ekimlerde stearik asit oranı %3.85-6.24 arasında, geç ekimde %3.85-6.52 arasında değişim gösterdiğini belirterek, çalışmamızla benzer sonuçlar bildirmişlerdir. Fakat bir başka çalışmada, en yüksek stearik asit oranı erken ekim uygulamasında (%4.00), en düşük stearik asit oranı geç ekimde uygulamasında (%2.03) elde ettiklerini bildirerek, araştırmamızdan farklı sonuçlar elde etmişlerdir (Ferfua ve Vannozi, 2015).

### ***Oleik (C18:1)***

Araştırmada, en düşük oleik asit oranı geç ekim uygulamasında Sirena (%23.24), en yüksek oran ise erken ekim uygulamasında ve Tarsan 1018 (%35.79) çeşidinden elde edilmiştir (Çizelge 5). Çeşit ortalamalarına bakıldığında, en yüksek oran Tarsan 1018 çeşidinden (%33.70), en düşük oran Sirena çeşidinde elde edilmiştir (%27.87). Ekim zamanı ortalamalarına göre, en yüksek oleik asit oranı erken ekim uygulamasından (%34.03) elde edilirken en düşük oleik asit oranı geç ekim (%27.21) uygulamasında belirlenmiştir (Çizelge 5).

Ayçiçeği çeşitlerinde, oleik asit en temel yağ asitleri başında gelmektedir. Yüksek oleik asit çeşitlerin genetiksel yapılarına bağlı olup, tohum dolun döneminde sıcaklık artışı yağ kalitesini etkileyen en önemli faktördür. Tohum olum dönemlerinde sıcaklık artışları, oleik asit içeriğini artırmaktadır (Samancı ve Özkaynak, 2003). Sıcaklık artışları ile birlikte asitlerin sentezlenmesini katalize eden enzimlerin aktivitesinde azalmalar olmaktadır (Broun ve Somerville, 1997). Ayrıca, ayçiçeğinde tohum olum döneminde sıcaklıkta meydana gelen her 1 °C'de artıştan dolayı oleik asit oranında yaklaşık olarak %0.2'lik bir artış olduğu belirtilmiştir (Demurin ve ark., 2000). Bunun sonucunda yüksek sıcaklıklarda bitkilerde oleik asit sentezi üzerine

olumlu etki yapmaktadır. Bunu yanısıra, farklı enlem kuşaklarında bulunan bölgelerde, yağ asit dağılımı bakımından önemli farklılıklar görülmüştür. Güney bölgelerinde yetiştirilen ayçiçeğinde oleik asit oranının daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Lajara ve ark., 1990; Seiler, 1983; Knowles, 1972). Bulgularımız, erken ekimde ayçiçeğinde daha yüksek oleik yağ asiti oranı olduğunu belirten Jones (1984); Anastasi ve ark., (2000); Popa ve ark., (2017); Rodriguez ve ark., (2002); Patanè ve ark., (2017) ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Diğer taraftan Flagelle ve ark., (2002), erken ekimle birlikte oleik asit oranında bir azalma olduğunu, bu nedenle elde edilen sonuç çalışmamızdan farklılık göstermiştir.

### ***Linoleik (C18:2)***

Linoleik asit oranı bakımından en yüksek oran, geç ekim uygulamasından Sanbro (%62.12) ve Sirena (%62.49) çeşitlerinden, en düşük oran ise Tarsan 1018 (%50.13) çeşidinden ve erken ekim uygulamasından elde edilmiştir. Çeşit ortalamaları bakımından, en yüksek linoleik asit oranı %58.03 (Sirena) olarak belirlenirken, çeşit, ekim zamanı ortalamaları bakımında ise en yüksek oran geç ekim (%58.94) uygulamasından tespit edilmiştir. (Çizelge 6). Ayrıca g-linoleik ve a-linoleik asit oranı uygulamalardan etkilenmemiştir. Çalışmada çiçeklenme dönemi sonu ve tohum olum döneminde düşük sıcaklığın veya kısa fotoperiyodun linolik asit oranını artırdığı düşünülmektedir. Popa ve ark., (2017), yaptıkları çalışmada erken ekimde linoleik asit içeriği %59.02-64.11 arasında değişim gösterirken, ekim zamanı geçtiğinde ise linoleik asit içeriğinin arttığını bildirmiştir. Bulgularımız, ekim zamanının linoleik asit oranı üzerinde etkisinin olduğu ve geç ekim uygulamasında daha yüksek linoleik asit oranı elde edildiğini belirten (Gouzy ve ark., 2016; Patanè ve ark., 2017) ile paralellik göstermiştir. Diğer taraftan ise, erken ekimde linolik asit oranının arttığını belirten Flagelle ve ark., (2002) farklı sonuç elde edilmiştir.

**Çizelge 5.** Farklı ekim zamanlarında ekilen ayçiçeği çeşitlerine ait ortalama palmitoleik, stearik ve oleik asit oranı değerleri.

Çeşitler/ Ekim Zamanı	Palmitoleik			Stearik			Oleik		
	Erken	Geç	Ortalama	Erken	Geç	Ortalama	Erken <sup>a</sup>	Geç	Ortalama
Sanay MR	0.233±0.035	0.147±0.008	0.190±0.025 a	4.13±0.14	4.19±0.02	4.16±0.06	33.35±1.11 abc	29.67±0.45 c	31.51±0.98 ab
Sanbro	0.263±0.027	0.096±0.016	0.180±0.039 a	4.03±0.01	4.59±0.46	4.31±0.24	34.48±0.08 ab	24.30±1.60 d	29.39±2.38 bc
Sirena	0.187±0.033	0.080±0.010	0.133±0.028 b	4.27±0.32	5.02±0.23	4.65±0.24	32.50±2.04 abc	23.24±0.95 d	27.87±2.30 c
Tarsan 1018	0.210±0.020	0.133±0.006	0.171±0.019 ab	4.13±0.17	4.54±0.17	4.33±0.14	35.79±1.66 a	31.62±0.23 bc	33.70±1.19 a
Ortalama	0.223±0.015 a	0.114±0.009 b	0.168±0.014	4.14±0.08	4.59±0.14	4.36±0.09	34.03±0.71 a	27.21±0.13 b	30.62±0.96
LSD <sub>EZ</sub>	0.105	öd	4.17						
LSD <sub>Ç</sub>	0.040	öd	2.62						
LSD <sub>EZ x Ç</sub>	öd	öd	3.70						

± : Ortalamaların Standart Hatası, aynı harf grubuna giren ortalamalar arasında fark yoktur. öd: önemli değil

**Çizelge 6.** Farklı ekim zamanlarında ekilen ayçiçeği çeşitlerine ait ortalama linoleik, g-linolenik ve a-linolenik asit oranı değerleri

Çeşitler/ Ekim Zamanı	Linoleik			G-Linolenik			A-Linolenik		
	Erken <sup>a</sup>	Geç	Ortalama	Erken	Geç	Ortalama	Erken	Geç	Ortalama
Sanay MR	52.31±1.02 cde	56.91±0.63 b	54.61±1.16 b	0.360±0.011	0.357±0.008	0.358±0.006	0.130±0.000	0.130±0.000	0.130±0.000
Sanbro	51.00±0.01 de	62.12±1.01 a	56.56±2.52 ab	0.367±0.006	0.350±0.025	0.358±0.012	0.140±0.005	0.120±0.010	0.130±0.006
Sirena	53.57±1.98 cd	62.49±0.67 a	58.03±2.20 a	0.343±0.008	0.380±0.010	0.362±0.010	0.130±0.005	0.123±0.003	0.127±0.003
Tarsan 1018	50.13±1.49 e	54.23±0.04 bc	52.18±1.13 c	0.353±0.013	0.383±0.003	0.368±0.009	0.140±0.005	0.137±0.003	0.138±0.003
Ortalama	51.75±0.69 b	58.94±1.09 a	55.35±0.98	0.356±0.005	0.367±0.007	0.362±0.004	0.135±0.002	0.128±0.003	0.131±0.002
LSD <sub>EZ</sub>	3.62	öd			öd			öd	
LSD <sub>Ç</sub>	2.26	öd			öd			öd	
LSD <sub>EZ x Ç</sub>	3.20	öd			öd			öd	

± : Ortalamaların Standart Hatası, aynı harf grubuna giren ortalamalar arasında fark yoktur. öd: önemli değil

**Araşidik (C20:0)**

Araştırma sonucuna göre, çeşitlerin araşidik asit oranı %0.070-0.113 arasında değişim göstermiştir. Çalışmada çeşit ortalamaları bakımından önemli bir farklılık gözlenmemiş olup, en yüksek oran Sanay MR çeşidinden (%0.095) elde edilmiştir. Ekim zamanı geçtikğinde çeşitlerin araşidik asit oranı artmıştır (%0.098). Ayçiçeğinde geç ekimde tane olum döneminde düşük sıcaklıklar araşidik asit oranını arttırmış olacağı düşünülmektedir.

Patane ve ark., (2017), geç ekim uygulamasında daha yüksek araşidik asit oranı elde edilmiştir. Buna benzer sonuç, Stumpf, (1989) düşük sıcaklıktan dolayı geç ekimde araşidik asit oranında bir artış olduğunu belirterek araştırmamızla benzerlik göstermiştir.

**Eikosadienoik (C20:2)**

Araştırmada eikosadienoik asit oranı bakımından uygulamalar arasında önemli farklılık olmamış ve asit oranı %0.633-0.727 arasında değişim göstermiştir. En yüksek oran, erken ekim uygulamasında ve Sirena çeşidinden (%0.727) elde edilirken, en düşük oran ise geç ekim uygulamasında ve Sanay MR çeşidinde (%0.633) elde edilmiştir (Çizelge 7).

**Lignoserik (C24:0)**

Araştırma sonucuna göre, en yüksek oran erken ekim uygulamasında Sanay MR çeşidinden (%0.293) elde edilirken, en düşük ise geç ekim uygulamasında Sirena çeşidinden (%0.240) elde edilmiştir (Çizelge 7).

Çeşit ortalamalarına bakıldığında en yüksek oran Sanay MR çeşidinden (%0.278) elde edilirken, en düşük değer Tarsan 1018 çeşidinden (%0.262) elde edilmiştir. Geç ekim uygulamasında daha yüksek Lignoserik asit oranı elde edildiğini belirten (Patanè ve ark., 2017) ile farklılık göstermiştir.

**Toplam Doymuş Yağ Asit Oranı (TDYA)**

Araştırmada uygulamaların toplam doymuş yağ asitleri oranı üzerine önemli bir etkisi görülmemiş olup, %11.23-12.14 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 8). En yüksek oran geç ekim uygulamasında Sirena çeşidinden (%12.14) elde edilirken, en düşük oran ise geç ekim uygulamasında Sanay MR çeşidinden (%11.23) elde edilmiştir. Ekim zamanı ortalamalarına göre en yüksek oran erken ekim uygulamasında (%11.81) elde edilirken, TDYA oranı geç ekim ekim uygulamasında %11.67 olarak tespit edilmiştir.

**Toplam Doymamış Yağ Asit Oranı (TDMYA)**

Araştırma sonucuna göre, uygulamaların toplam doymamış yağ asidi üzerinde etkisi görülmemiş ve TDMYA oranı %86.89-87.46 arasında değişmiştir (Çizelge 8). En yüksek oran geç ekim uygulamasında Sanay MR çeşidinden (%87.84) elde edilirken, en düşük oran ise erken ekim uygulamasında ve Sanbro çeşidinden (%86.89) elde edilmiştir. Ekim zamanı ortalamalarına göre, en yüksek oran geç ekim uygulamasından (%87.43) elde edilirken, TDMYA oranı erken ekim uygulamasında %87.18 olarak tespit edilmiştir.

**Toplam Doymuş Yağ Asit Oranı/Toplam Doymamış Yağ Asit Oranı (TDYA)/(TDMYA)**

Araştırmada, uygulamaların toplam doymamış/toplam doymuş yağ asidi oranı değerleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmış ve %7.18-7.82 arasında değerler elde edilmiştir (Çizelge 8). En yüksek oran geç ekim uygulamasında Sanay MR çeşidinden (%7.82) elde edilirken, en düşük oran ise geç ekim uygulamasında Sirena çeşidinden (%7.18) elde edilmiştir. Ekim zamanı ortalamalarına göre en yüksek oran geç ekim uygulamasından (%7.52) elde edilirken, TDYA/TDMYA oranı erken ekim uygulamasında %7.39 olarak tespit edilmiştir.

**Çizelge 7.** Farklı ekim zamanlarında ekilen ayçiçeği çeşitlerine ait ortalama araşidik, eikosadienoik ve lignoserik asit oranı değerleri.

Çeşitler/ Ekim Zamanı	Araşidik			Eikosadienoik			Lignoserik		
	Erken <sup>a</sup>	Geç	Ortalama	Erken	Geç	Ortalama	Erken	Geç	Ortalama
Sanay MR	0.077±0.008	0.113±0.012	0.095±0.010	0.703±0.008	0.633±0.028	0.668±0.020	0.293±0.008 a	0.263±0.008 cd	0.278±0.008
Sanbro	0.097±0.016	0.083±0.003	0.090±0.008	0.643±0.046	0.707±0.053	0.675±0.034	0.267±0.013 cd	0.267±0.003 cd	0.267±0.006
Sirena	0.070±0.005	0.087±0.006	0.078±0.005	0.727±0.031	0.713±0.026	0.720±0.018	0.287±0.003 ab	0.240±0.000 e	0.263±0.010
Tarsan 1018	0.077±0.006	0.110±0.020	0.093±0.012	0.683±0.013	0.657±0.063	0.670±0.029	0.273±0.003 bc	0.250±0.005 de	0.262±0.006
Ortalama	0.080±0.05 b	0.098±0.006 a	0.089±0.004	0.689±0.015	0.677±0.021	0.683±0.013	0.280±0.004	0.255±0.003	0.267±0.004
LSD <sub>EZ</sub>	0.012			öd			öd		
LSD <sub>ç</sub>	öd			öd			öd		
LSD <sub>EZ x Ç</sub>	öd			öd			0.019		

± : Ortalamaların Standart Hatası, aynı harf grubuna giren ortalamalar arasında fark yoktur. öd: önemli değil

**Çizelge 8.** Farklı ekim zamanlarında ekilen ayçiçeği çeşitlerine ait ortalama toplam doymuş yağ asidi, toplam doymamış yağ asidi ve toplam doymamış/toplam doymuş yağ asidi oranı değerleri.

Çeşitler / EkimZamanı	TDYA			TDMYA			TDMYA/TDYA		
	Erken	Geç	Ortalama	Erken	Geç	Ortalama	Erken	Geç	Ortalama
Sanay MR	11.92±0.26	11.23±0.20	11.58±0.21	87.08±0.22	87.84±0.18	87.46±0.21	7.31±0.18	7.82±0.16	7.57±0.15
Sanbro	12.00±0.01	11.43±0.63	11.71±0.31	86.89±0.02	87.70±0.54	87.29±0.30	7.24±0.00	7.73±0.50	7.48±0.25
Sirena	11.56±0.11	12.14±0.32	11.85±0.20	87.46±0.06	87.03±0.24	87.25±0.14	7.57±0.07	7.18±0.21	7.37±0.13
Tarsan 1018	11.77±0.21	11.87±0.29	11.82±0.16	87.30±0.17	87.16±0.20	87.23±0.12	7.42±0.14	7.35±0.20	7.39±0.11
Ortalama	11.81±0.09	11.67±0.20	11.74±0.11	87.18±0.09	87.43±0.17	87.31±0.09	7.39±0.06	7.52±0.15	7.45±0.08
LSD <sub>EZ</sub>	öd			öd			öd		
LSD <sub>ç</sub>	öd			öd			öd		
LSD <sub>EZ x Ç</sub>	öd			öd			öd		

± : Ortalamaların Standart Hatası, aynı harf grubuna giren ortalamalar arasında fark yoktur. öd: önemli değil

### Oleik/Linoleik

Araştırma sonucuna göre, en yüksek oran erken ekim uygulamasında ve Tarsan 1018 çeşidinden (%0.72) elde edilirken, çeşit ortalamaları bakımından da en yüksek oran Tarsan 1018 çeşidinden (%0.65) elde edilmiştir. Ekim zamanı ortalamalarına göre erken ekim uygulamasında (%0.66) daha yüksek oran elde edilmiştir (Çizelge 9). Linoleik asit oranı ekim zamanından etkilenmektedir. Linoleik asit arttığında oleik asit kademeli olarak azalmaktadır. Oleik/linoleik asit oranı, tohum olum sırasında ortaya çıkan yüksek

sıcaklıklarda artarken, daha düşük sıcaklık koşullarında azalmaktadır (Chalermkwan ve ark., 2013). Erken ekimde oleik/linoleik asit oranı %0.89-0.92 arasında değişim gösterirken, geç ekimde %1.62-1.75 arasında sonuç elde edilmiştir (Dhillon ve ark., 2017). Flagella ve ark. (2002), yaptıkları bir çalışmada buna benzer bir sonuç elde edilmiş ve erken ekim uygulamasında oleik/linoleik asit oranında bir azalış olduğunu belirtmişlerdir. Bu farklılığın çeşitin genetiksel özelliklerinden ve tohum olum dönemindeki sıcaklıklardan kaynaklı olduğu söylenebilir.

**Çizelge 9.** Farklı ekim zamanlarında ekilen ayçiçeği çeşitlerine ait ortalama oleik/linoleik oranı değerleri.

Çeşitler / Ekim Zamanı	Oleik/ Linoleik		
	Erken <sup>a</sup>	Geç	Ortalama
Sanay MR	0.64±0.03	0.52±0.01	0.58±0.03 b
Sanbro	0.67±0.00	0.39±0.02	0.53±0.06 bc
Sirena	0.61±0.06	0.37±0.02	0.49±0.06 c
Tarsan 1018	0.72±0.05	0.58±0.00	0.65±0.04 a
Ortalama	0.66±0.02 a	0.46±0.02 b	0.56±0.02
LSD <sub>EZ</sub>		0.09	
LSD <sub>Ç</sub>		0.07	
LSD <sub>EZ x Ç</sub>		öd	

± : Ortalamaların Standart Hatası, aynı harf grubuna giren ortalamalar arasında fark yoktur. öd: önemli değilönemli değil

### Çeşitlerin incelenen karakterleri arasındaki ikili ilişkiler

Araştırmada incelenen karakterlere ilişkin ikili ilişkiler Çizelge 10'da verilmiştir. Palmitik asit ile palmitoleik asit, oleik asit ve lignoserik asit arasında pozitif ve olumlu bir ilişki görülürken, linoleik ile TDYA ve TDYA/TDMYA arasında negatif bir ilişki görülmüştür. Stearik asit oranı; linoleik, eikosadienoik ve TDYA arasında pozitif ve olumlu bir ilişki görülürken, oleik ile TDMYA ve TDMYA/TDYA oranı arasında negatif bir ilişki görülmüştür. Oleik asit ile lignoserik arasında pozitif bir ilişki olmuş ve linoleik ile eikosadienoik asit oranı bakımından ise negatif bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Linoleik asit ile lignoserik arasında negatif bir ilişki görülmüştür. Araşidik asit ile Eikosadienoik ve lignoserik arasında negatif bir ilişki belirlenmiştir. Eikosadienoik asit ile TDYA arasında pozitif ve olumlu bir ilişki görülürken, TDMYA ve

TDMYA/TDYA oranı bakımından negatif bir ilişki belirlenmiştir. Lignoserik asit ile O/L oranı arasında olumlu bir ilişki görülmüştür.

### SONUÇ

Farklı ekim zamanının bazı ayçiçeği genotiplerinin yağ kalitesi üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmada, ekim zamanının tane olum döneminde sıcaklık farklılığından dolayı yağ ve yağ asitleri üzerinde önemli bir etkisinin olduğu, aynı zamanda çeşitlerin genetiksel yapılarından kaynaklı olarak farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. En yüksek linoleik asit oranı Sanbro ve Sirena çeşitlerinden elde edilmiştir. Bu çalışmamız sonucunda, Bölgemizde ayçiçeğinin Haziran ayında geç ekim olarak yetiştirilebileceği, en uygun çeşitlerin Sanbro ve Sirena olacağı kanısına varılmıştır.



Çizelge 10. Farklı ekim zamanlarında denemeye alınan ayçiçeği çeşitlerine ait incelenen özellikler arasındaki ilişkiler

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Palmitik (1)	-0.289													
Palmitoleik (2)	-0.131	0.761**												
Stearik (3)	0.082	-0.271	0.743**											
Oleik (4)	-0.134	0.644**	0.866**	-0.789**										
Linoleik (5)	0.149	-0.718**	-0.880**	0.729**	-0.994**									
G-Linoleik(6)	-0.112	0.234	-0.363	0.698**	-0.351	0.269								
A-Linoleik (7)	-0.031	0.392	0.528**	-0.675**	0.736**	-0.711**	-0.288							
Araşidik(8)	0.065	-0.162	-0.215	-0.085	-0.038	0.066	0.337	0.229						
Eikosadienoik(9)	-0.006	-0.010	-0.192	0.618**	-0.358	0.301	0.148	-0.610**	-0.764**					
Lignoserik (10)	-0.284	0.284	0.527**	0.403	0.428*	-0.425*	-0.451*	0.016	-0.578**	0.352				
TDYA (11)	-0.165	0.558**	-0.040	0.647**	-0.170	0.059	0.797**	-0.273	-0.182	0.517**	-0.117			
TDMYA (12)	0.147	-0.691**	-0.145	-0.495*	0.010	0.102	-0.751**	0.150	0.163	-0.417*	0.076	-0.973**		
TDMYA/TDYA (13)	0.155	-0.588**	-0.003	-0.615**	0.121	-0.010	-0.793**	0.257	0.171	-0.497*	0.106	-0.997**	0.981**	
O / L (14)	-0.124	0.691**	0.872**	-0.744**	0.994**	-0.996**	-0.310	0.719**	-0.079	-0.310	0.412*	-0.095	-0.064	0.045

\* P&lt;0,05 düzeyinde önemli \*\* P&lt;0,01 düzeyinde önemli YO: Yağ oranı O/L: Oleik/Linoleik TDYA: Toplam Doymuş Yağ Asidi Oranı TDMYA: Toplam Doymamış Yağ Asidi Oranı

## KAYNAKLAR

- Anastasi U, Cammarata M, Abbate V, 2000. Yield potential and oil quality of sunflower (oleic and standart) grown between autumn and summer. Italian Journal Agronomy, 4(1): 23-36.
- Bange MP, Hammer GL, and Rickert KG, 1997. Enviromental control of potential yield of sunflower in subtropics. Aust. J. Agric. Res. 48:231-240
- Baydar H, Turgut İ (1999). Yağlı tohumlu bitkilerde yağ asitleri kompozisyonunun bazı morfolojik ve fizyolojik özelliklere ve ekolojik bölgelere göre değişimi. Tr. J. of Agriculture and Forestry (23):1, 81-86.
- Broun P, Somerville C, 1997. Accumulation of ricinoleic, lesquerolic and densipolic acid an seeds to transgenic arabidopsis plants that Express a fatty acyl hdroxylasec DNA from castor bean. Plant Physiology 113: 933-942.
- Çalışkan ME, Günel E, Çağar A, Mert M, 2002. Effect of sowing dates on phenological development, yield and oil content of sunflower in a Mediterranean type environment. Indian Journal of Agronomy. 47(3): 427-432
- Çetin ÖE, Başalma D, 2005. Ayçiçeğine (*Helianthus annuus* L.) farklı gelişme dönemlerinde uygulanan yaprak gübresinin verim ve verim öğeleri üzerine etkileri. Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi, 5-9
- Coşge B, Ulukan H, 2005. Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Yetiştiriciliğimizde Çeşit ve Ekim Zamanı. Süleyman Demirel Üniv. Fen Bilimleri Enst. Dergisi. 9-3: 43-48. Eylül 2005, 11-16, Antalya.
- Chaampolivier L, Merrien A, 1996. Evolation de lateneur en huile et de sa composition en acides gras chezdeux varietes de tournesol(oleique ou non) sous l'effetde temperatures differentes pendant la maturation des grines, OCL, III,2, 140-144.
- Chalermkwan S, Laosuwan P, Wonprasaid S, And Thitiporn Machikowa, 2013. Effects of Environmental Conditions on Oleic Acid of Sunflower Seeds. International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS) Vol. 1, Issue 2 (2013) ISSN 2320-4087 (Online),
- Demurin Y, Skoric D, Veresbaranji I & Jovic S, 2000. Helia, 23, 87.
- Dobarganes MC, Marquez-Ruiz G, Perez-Camino MC, 1993. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seeds. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk, 2, 157-167.
- Dhillon BS, Sharma PK, Sharma S and Sharma Sanjula, 2017. Oil yield and fatty acid composition of spring sunflower as affected by sowing date, intra row spacing and nitrogen dose. Indian J. Agric. Biochem 30 (2), 135-140.
- FAO, 2016. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim Tarihi : 27 Aralık 2017).
- Ferfuia C, Vannozzi GP, 2015. Maternal effects on seed fatty acid composition in a reciprocal cros of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.). Euphytica 205:325-336
- Flagella Z, Rotunno T, Tarantino E, Caterina R Di, caro A.De, 2002. Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic Sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids in relation to the sowing date and the water regime. European Journal of Agronomy 17: 221-230
- Gallina Tosci T, De Panfilis F, Lercker G, 1997. Valutazione della qualita di ol idi semi spremti a freddo presenti sul mercato. Ind. Alim, XXXVI, 983-989.
- Garside AL, 1984. Sowing time effects on the development, yield and oil characteristics of irrigated sunflower (*Helianthus annuus* L.) in semi-arid tropical Australia. Aust J. Exp. Agric. Anim. Husb, 24, 110-119.
- Gielen H, 1992. Oil for oleochemical industry. Procecin 13<sup>th</sup> International Sunflower Conference, Pisa, Italy.7-11 September, Vol. II, 1533-1543.
- Gouzy A, Massol AP, Mouloungui Z, MerrahO, 2016. Effects of techical managemen on the fatty-acid composition of high-oleic and high-linoleic sunflower cultivars. OCL 23(5),
- Goynes PJ, Simpson BW, Woodruff DR, Churchett JD, 1979. Environmental influence on sunflower achene growth, oil content and quality. Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb, 19, 82-88.
- Harris HC, McWilliam JR, Bofinger VJ, 1980. Prediction of oil quality of sunflower from temperature probabilities in Eastern AUSTRALIA, aust. J. agric. Res, 31, 477-488.
- Hills MJ, Murphy DJ, 1991. Biotechnology of oilseed. Biotechnol. Genet. Eng. Rev. 9, 1-46.
- Jasso de Rodriguez D, Phillips BS, Rodriguez-Garcia R, Angulo-Sanchez JL, 2002. Grain yield and fatty acid composition of sunflower seed for cultivars developed under dry land conditions. In: J. Janick and Whipkey (eds), Trends in new crops and new uses. P: 139-142
- Jones OR, 1984. Yield, water-use efficiency and oil concentration and quality of dryland sunflower grown in the southern high plains, Agronomy journal, 76: 229-235.
- Kamal-Eldin A, Andersson R, 1997. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc,74,4, 375-380.
- Karaaslan D, 2001. Diyarbakır Kuru Koşullarına Uygun Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Belirlenmesi. Türkiye 4. Tarla Bitkileri Kongresi (17-21 Eylül 2001). 55-60, Tekirdağ.
- Keefer GD, McAllister FE, Uridge ES, Simpson BW, 1976. Time of planting effects on development, yield and oil quality of irragetd sunflower. Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb, 16, 417-422.
- Kıllı F, 1997. Kahramanmaraş ekolojik koşullarında yağlık melez ayçiçeği (*Helianthus annus* L. ) çeşitlerinin verim ve verim unsurları üzerine bir araştırma. Doğa Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi. 21(2):149-155.
- Kolsarıcı Ö, Bayraktar N, İşler N, Mert M, Arslan B. 1995. Yağlı tohumlu bitkilerin üretim projeksiyonları ve üretim hedefleri. IV. Teknik Tarım Kongresi Bildiri Kitabı, cilt. I. Ankara, 467-483.
- Kolsarıcı Ö, Geçit HH, Elçi Ş, 1987. Tarla Bitkileri. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayın No: 1008, 103-118
- Knowles PF, 1972. The plant geneticits contribution toward Changing lipid and amino acid composition of safflower. Journal American Oil Chemistry, 49(1): 27-29.
- Lahaye L, Ganier P, Thibault J, Sève B, 2004. Technological processes of feed manufacturing affect protein endogenous 53 losses and amio acid availability for body protein deposition in pigs. Animal feed science and Tecnology, 113: 141-156.
- Lajara JR, Diaz Quidiello R, 1990. Definite influence of location and climatic conditions on the fatty acid composition of sunflower seed oil J. Am. Oil. Chem. Soc,67,10, 618-623.

- Özer H, Öztürk E, Polat T, 2003. Determination of the Agronomic Performances of Some Oilseed Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Hybrids Grown under Erzurum Ecological Conditions. Turk J.Agric. For. 27:199-205.
- Öztürk E, Polat T, Sezek M, 2017. The effect of sowing and nitrogen fertilizer form on growth, yield and yield components in sunflower. Turk J. Field Crops. 22 (1), 143-151.
- Patanè C, Cosentino CL, Anastasia U, 2017. Sowing time and irrigation scheduling effects on seed yield and fatty acids profile of sunflower in semi-arid climate. International Journal of Plant Production 11 (1), 17-32
- Popa M, Anton GF, Rîşnoveanu L, Petcu E, Babeanu N, 2017. The effect of planting date and climatic condition on oil content and fatty acid composition in some Romanian sunflower hybrids. AgroLife Scientific Journal-Volume 6, Number 1.
- Rodriguez JD, Phillips BS, Garcia RR, Sanchez JL, 2002. Grain yield and fatty acid composition of sunflower seed for cultivars developed under dry land conditions. Reprinted from: Trends in new crops and new uses.
- Samancı B, Özkaynak E, 2003. Effect of planting date on seed yield, oil content and fatty acid composition of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) cultivars grown in the Mediterranean region of Turkey. J. Agronomy & Crop Science, (189): 359-360.
- Seiler GJ, 1983. Effect of genotype, flowering date and environment on oil content and oil quality of wild sunflower seed. Crop Science, 1063-1068.
- Stanojevic D, Petrovic R, Dijanovic D, Stankovic V, 1998. Variability of Oil and Protein Contents in Sunflower Seed As Affected by the Hybrid and Location, 2 Balkan Symposium on Field Crops. Vol. 1, Genetics and Breeding, pp 379-381, Novi-sad, Yugoslavia,
- Stumpf PK, 1989. Biosynthesis of fatty acids in higher plants. In: Röbbelen, G., Downey, R.K. and Ashri A. (eds): Oil crops of the world. 38-62. McGraw-Hill, New York.
- Thompson AJ, Hennen DP, 1994. Effects of sowing cheats on growth, yield, and oil characteristics of irrigated sunflower in New Southern South Wales. Austral. Expt. J. Agr. 34, 255-258
- Tremolieres A, Dubacq JP, Drapier D, 1982. Unsaturated fatty acids in maturing seed of sunflower and rape. Regulation by temperature and light intensity. Phytochemistry, 21, 41-45.
- Unger PW, 1986. Growth and development of irrigated sunflower in the Texas high plains. Agron. J, 78, 507-515.
- Unger PW, Thompson TE, 1982. Planting date effects on sunflower head and seed development. Agron. J, 75, 259-262.
- Wagner K, Tomasch RH, Elmadfa I, 2001. Impact of diets containing corn oil or olive / sunflower oil mixture on the human plasma and lipoprotein lipid metabolism. Eur J Nutr, 40:161-167.
- Yosmanoğlu M, 2002. Ayçiçeği Raporu. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Araştırma Planlama Koordinasyon Kurulu Başkanlığı. Aralık, 2002.



## Ayçiçeğinin (*Helianthus annuus* L. cv. Palancı-I) *In Vitro* Tuzlu Koşullarda Gelişimi Üzerine Etil Metansülfonat (EMS) Uygulamalarının Etkisi\*

Demet ALTINDAL<sup>1</sup>, Nüket ALTINDAL<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Palancı-I ayçiçeği çeşidi tohumlarına ait çekirdek içlerine dört farklı dozda (kontrol, % 1.0, 1.5 ve 2.0) etil metansülfonat (EMS) uygulanmış ve çekirdek içleri farklı NaCl dozu (0.0, 1.25, 2.5 ve 5.0 g/L) içeren besi ortamlarında 4 hafta süreyle *in vitro* koşullarda kültüre alınmıştır. Elde edilen bitkiciklerin boyu (cm), yaş ağırlığı (g), kök uzunluğu (cm), yaprak sayısı (adet), yaprak eni ve boyu (mm), boğum sayısı (adet), toplam klorofil içeriği (µg/g) ve prolin içeriği (Mmol/g YA) incelenmiştir. Boğum sayısı ve yaprak sayısı hariç incelenen tüm özelliklerde artan tuz dozları ve EMS uygulamalarının etkisi istatistiki olarak önemli bulunmuştur. Genel olarak, artan NaCl konsantrasyonlarına bağlı olarak prolin içeriği hariç, diğer incelenen özelliklerde azalma gözlenmiştir. Yine uygulanan yüksek EMS dozları toplam klorofil içeriği hariç incelenen diğer özelliklerde önemli seviyede düşüslere sebep olmuş ancak prolin içeriğini etkilememiştir. Sonuç olarak, EMS uygulamaları artan NaCl dozlarının olumsuz etkilerini azaltmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ayçiçeği, *in vitro*, etil metansülfonat, tuzlu koşullar.

## Effect of Ethyl Methanesulphonate (EMS) Applications on *In Vitro* Growth of Sunflower (*Helianthus annuus* L. cv. Palancı-I) under Salinity Conditions

**ABSTRACT:** Four ethyl methanesulphonate (EMS) doses (control, 1.0, 1.5 ve 2.0 %) were exposed to kernels of Palancı-I sunflower variety and this kernels were cultured on MS medium added different 4 NaCl doses (0.0, 1.25, 2.5 ve 5.0 g/L) in *in vitro* for 4 weeks. In this study, plantlet height (cm), plantlet fresh weight (g), root length (cm), leaf number (number), leaf width and length (mm), node number (number), total chlorophyll content (µg/g) and proline content (Mmol/g FW) were investigated. Except for node number and leaf number the effects of EMS applications and salinity levels significantly affected to all characteristics. Generally, according to increasing NaCl concentrations, other characters decreased except proline content. The higher EMS doses caused significantly declines in investigated characters except total chlorophyll content but weren't affect proline content. It was concluded that EMS treatments decreased negative effects of increasing NaCl doses.

**Keywords:** Sunflower, *in vitro*, ethyl methanesulphonate, salinity conditions.

<sup>1</sup> Demet ALTINDAL (0000-0002-2198-7209), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye Ali Sıtkı Meheret Koçman Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Organik Tarım Programı, Muğla, Türkiye

<sup>2</sup> Nüket ALTINDAL (0000-0002-9567-1653), Uşak Üniversitesi, Sivaslı Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Programı, Uşak, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Demet ALTINDAL, daltindal@gmail.com

\* Makalenin bir kısmı 03-05 Mayıs 2018 tarihinde Yozgat'ta düzenlenen "Bölgesel Kalkınma ve Sosyo-Kültürel Yapı" temalı III. Uluslararası Bozok Sempozyumu'nda sözlü sunum olarak sunulmuş ve kongre özet kitabında basılmıştır.

## GİRİŞ

Günümüzün en önemli yağ bitkileri içinde ayçiçeği önemli bir bitkidir. Ülkemizde ayçiçeği bitkisel yağlar arasında ilk sırayı almakta ve yağı yemeklik kalitesi yönünden tercih edilmektedir. Ayçiçeğinin çerezlik olarak tüketimi de mevcuttur. Ülkemizde üretilen ayçiçeğinin yaklaşık % 2.6'sı çerezlik olarak tüketilmekte ve üretilen çerezlik ayçiçeği ihtiyacımızı karşılayamamaktadır (Saltalı ve Yıldırım, 2016).

Stres faktörlerine dayanıklı çeşitlerin olmayışı ayçiçeğinde verimin düşmesine neden olmaktadır (Fernández-Martínez ve ark., 2010). Stres, canlılar için uygun olmayan herhangi bir çevre faktörü olarak ifade edilmektedir (Levitt, 1980). Dünyada tuzluluk giderek yaygınlaşan önemli bir stres faktörüdür. Tuzluluk, doğal etkenler ve yanlış tarımsal uygulamalar sonucu oluşabilmekte (Kalaji ve Pietkiewicz, 1993) ve stres etmenleri yıllık yaklaşık % 25 ürün kaybına neden olmaktadır (Gill ve ark., 2004).

Tuza tolerans bakımından cins, tür, genotip hatta organlara bakılmaksızın bitkiler arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır (Belkhodja ve ark., 1994). Bitkilerin tuza karşı gösterdiği tepkiler; çevresel ve genetik faktörlere bağlıdır. Bu tepkiler bitkinin gelişme dönemi, tuz konsantrasyonu ve tuzun etki süresine göre değişebilmektedir (Greenway ve Munns, 1980). Bitkilerde görülen tuz stresi, genellikle sodyum tuzları nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Genelde toprak tuzluluğu ve tuz stresi denildiğinde NaCl'nin varlığından bahsetmek gerekmektedir (Munns ve Termaat, 1986).

Tuzluluğu engellemek için birçok yöntemler kullanılmaktadır. Ancak tüm bu işlemler pahalı ve zaman alıcı olabilmektedir (Aktaş, 2002). Tüm bu nedenlerden dolayı, tuza dayanıklı çeşitlerin belirlenmesi veya genetik olarak elde edilmesini amaçlayan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bitkilerde melezleme yoluyla yapılan klasik ıslah yöntemleri uzun zaman almakta ve bazen istenmeyen özelliklerde yeni çeşitlere taşınabilmektedir. Günümüzde, klasik yöntemleri yanında bitki doku kültürü tekniklerinden de tuza toleranslı çeşitlerin geliştirilmesinde faydalanılmaktadır (Winicov, 1996).

Yukarıda bahsedilen tuzluluk konusu ile ilgili birçok çalışma yapılırken, bitki ıslahçıları tarafından bitkilerde tuzluluğa tolerans gibi özelliklerde varyasyon yaratmak amacıyla da klasik ıslah yöntemlerine alternatif olabilen mutasyon yöntemi kullanılmaktadır.

Mutasyon, bitki ıslahı için klasik ıslah yöntemlerine alternatif olabilen bir yöntem olmakla birlikte, kimyasal veya fiziksel mutajenler kullanılarak genetik materyalde değişimlere sebep olan işlem olarak tanımlanmaktadır (Krupa-Mańkiewicz ve ark., 2017). Mutajenlerin kullanımı, birçok bitkide kalitatif ve kantitatif özellikleri ıslah etmede kullanılan hızlı ve etkin bir metottur (Gerami ve ark., 2017).

Kimyasal mutajenler arasında EMS (Etil metansülfonat) en etkili mutajen olarak kabul edilmekle birlikte (Minocha ve Arnason, 1962) bitki ıslahında yaygın olarak kullanılan alkali gruplu kimyasal bir maddedir (Van Harten, 1998). Bitkilerde kullanılan EMS genellikle nokta mutasyonlarına sebep olmaktadır (Okagaki ve ark., 1991).

EMS birçok türlerin *in vitro* eksplantlarında uygulanabilmektedir (Duron, 1992). Bitki doku hücrelerinde mutajenik etkisi mümkün olabilmekte ve bu hücrelere üniform olarak muamele edilebilmektedir. Kimyasal mutajenlerin spesifik ve olası mutasyon oluşturma kabiliyetleri daha fazladır. EMS, bazı küçük DNA bölgelerinde kaybolmaya ve diğer kromozomlarda yeniden oluşumlara neden olmaktadır (Greene ve ark., 2003).

*In vivo* ve *in vitro* koşullarda ortaya çıkan mutant varyantlar daha sık ortaya çıkabilmekte (Yang ark., 2010) ve sınırlı alanlarda, çok kısa zamanda kendini gösterdiği için kolaylıkla belirlenebilmektedir (Ahloowalia, 1986).

Ayçiçeğinde mutasyon oluşturmada kimyasal mutajenlerin fiziksel mutajenlere göre daha etkili olduğu ifade edilmiştir (Reddy ve ark., 1993). Yapılan çalışmalarla doku kültürü metodu kullanılarak tuza dayanıklı çeşitler belirlenmiştir (Al-jibouri ve ark., 2005). Mutajenik uygulamaların, arpada tuz, çeltikte ise soğuk gibi abiyotik stres faktörlerine karşı tolerans sağlamada başarılı olduğu tespit edilmiştir



(Nehnevajova ve ark., 2007). Ancak literatürde ayçiçeğinde tuz stresine dayanıklılık üzerine yapılan az sayıda çalışma bulunmaktadır (Ahmad ve ark., 2009; Fulda ve ark., 2011).

Tüm bitki türlerinde olduğu gibi ayçiçeğinde yeni çeşitlerin geliştirilmesi ve bunun için ıslah programlarına hız kazandırılması gerekmektedir. Ancak ayçiçeğinde ya da diğer bitkilerde *in vitro* koşullarda daha sık uygulanan kallus eksplantı dışında sürgün ucu, olgunlaşmış ya da olgunlaşmamış embriyo gibi eksplantlara mutagen uygulanarak tuza toleranslı genotiplerin belirlenmesi için herhangi bir çalışmaya henüz rastlanılmamıştır.

Sonuç olarak, bu araştırma ile ayçiçeğinde kallus dışında eksplant olarak çekirdek içlerine farklı dozlarda EMS uygulanarak, farklı NaCl dozlarında EMS'nin etkileri incelenerek ve sonuçlar doğrultusunda ileride yapılacak çalışmalara yaratılmaya çalışılan genetik varyasyonla ıslah çalışmalarında kullanılmak üzere yeni bir kaynak sağlanması planlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma, tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme planına göre 10 tekerrürlü olarak düzenlenmiştir.

### Materyal

Çalışmada, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen Palancı I çeşidi çerezlik ayçiçeği olarak kullanılmıştır.

### Yöntem

#### Etil metansülfonat (EMS) uygulaması

Bir gece suda bekletilmiş ayçiçeği tohumları yüzey sterilizasyonu için steril kabin içerisinde % 15'lik sodyum hipoklorit çözeltisinde (1-2 damla % 1'lik Tween-20 ilave edilmiş) 20 dakika süre ile bekletmiş ve steril distile su ile 5 defa yıkanmıştır. Yüzey sterilizasyonu yapılan ayçiçeği tohumlarının çekirdek içleri % 0,0-1,0-1,5 ve 2,0 EMS (Kodym ve Afza, 2003) [Etil metansülfonat (SIGMA-moleküler ağırlık: 124.16; yoğunluk: 1.206)] solüsyonunda 90 dakika süreyle bekletilmiştir. Ardından 3-5 kez steril saf su ile mutagen uygulanmış eksplantlar durulanmıştır.

### *In vitro* koşullarda çalışma

EMS uygulanmış eksplantlar bitki rejenerasyonu için litreye 8 g agar, 30 g sükröz, farklı dozlarda (0,0-1,25-2,50-5,0 g/L) NaCl (Hassan ve ark., 2004) ve hormon olarak 0,1 mg GA<sub>3</sub>, 0,01 mg NAA ve kinetin eklenmiş (Badoni ve Chauhan, 2010) MS ortamında (Murashige ve Skoog, 1962) 4 hafta boyunca 25 °C'de, 16 saat aydınlık ve 8 saat karanlık koşullarda (Gürel, 1994) ve 2000-2200 lüks ışık altında (Gürel ve ark., 1993) kültüre alınmıştır.

### Morfolojik özelliklerin incelenmesi

*In vitro* koşullarda gelişen bitkiciklerin 4 hafta sonra bitkicik boyu (cm), bitkicik yaş ağırlığı (g), kök uzunluğu (cm), boğum sayısı (adet), yaprak sayısı (adet) ve yaprak eni ve boyu (mm) belirlenmiştir.

### Biyokimyasal analizlerin incelenmesi

Taze yapraklarda prolin içeriği (Mmol/g YA) 0,5 g örnekte Bates ve arkadaşları (Bates ve ark., 1973)'na göre toplam klorofil içeriği ( $\mu\text{g/g}$ ) ise 1 g örnekte Arnon (1949)'a göre tespit edilmiştir.

### İstatistiki analiz

Çalışma, tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme planına göre 10 tekerrürlü olarak düzenlenmiştir. Elde edilen veriler SAS paket programında analiz edilmiştir. Önemli bulunan farklılıklar MSTAT-C programında LSD ve Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Sadece sayılabilen özelliklerden boğum sayısı ve yaprak sayısına ait verilere karekök transformasyonu uygulanmıştır (Sokal ve Rohlf, 1995).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Bitkicik Boyu (cm)

Ayçiçeğinin *in vitro* koşullarda bitkicik boyu üzerine farklı NaCl ve EMS dozlarının etkisi istatistiki bakımdan önemli bulunmuş ( $P<0,01$ ) ve genel olarak artan NaCl dozlarında bitkicik boyunda kontrole göre azalmalar meydana geldiği belirlenmiştir. Uygulanan EMS dozu arttıkça bitkicik boyu azalmış ve en düşük bitkicik boyu % 2.0 EMS dozunda elde edilmiştir (8.80 cm). NaCl x EMS dozu etkileşimi bitkicik

boyunu önemli seviyede etkilemiş, en yüksek bitkicik boyu NaCl ve EMS dozlarının kontrol gruplarının birlikte uygulanması sonucu elde edilmiş (15.60 cm) ve genel olarak 0.0 ve 1.25 g/L NaCl şartlarında EMS uygulamaları arasında önemli bir farklılık olmamıştır (Çizelge 1). Araştırmamızda NaCl koşullarında % 1.0 EMS uygulaması bitkicik boyunu kontrollere göre artırmıştır.

Kumar ve Kumar Rai (2007), mısır tohumlarıyla yaptıkları çalışmada, % 5'lik dozda EMS uygulamış ve 7 saat EMS uygulamasında yüksek oranda kromozom anormalliklerini belirlemiştir. Araştırmada, uzun sürelerde EMS uygulaması bitki boyuna olumsuz etki yaparken bazı bitkilerde ise hafif oranlarda bitki boyunda artış meydana gelmiştir. Gerami ve ark. (2017) Şeker otu (*Stevia rebaudiana* Bertoni) ile yaptıkları çalışmada, kalluslara 30-60 ve 120 dk. süreyle % 0.1-0.2 ve 0.5 EMS uygulamış ve hormon içeren MS ortamında kültüre alınan kalluslardan 19 mutant hat elde etmişlerdir. Bu mutant hatlar kontrollerle karşılaştırıldığında 3 mutant hatta bitki boyu yüksek bulunmuştur.

#### **Bitkicik Yaş Ağırlığı (g)**

Bitkicik yaş ağırlığı NaCl ve EMS dozlarından önemli seviyede etkilenmiş ( $p<0.01$ ) ve en yüksek bitkicik yaş ağırlığı 0.0 g/L NaCl'de elde edilmiş (4.45 g) ve diğer dozlardan farklı grupta yer almıştır. Artan NaCl dozlarında bitkicik yaş ağırlığı rakamsal olarak azalmış, ancak uygulamalar aynı grupta yer almıştır. Yine artan EMS dozları bitkicik yaş ağırlığını olumsuz etkilemiş ve bitkicik yaş ağırlığı en düşük % 2.0 EMS dozunda elde edilmiş (2.07 g) ve genelde diğer dozlardan farklı bulunmuştur.

NaCl ve EMS dozlarının etkisi incelendiğinde 0.0 g/L NaCl ve % 0.0 EMS dozlarının birlikte uygulamasında en yüksek bitkicik yaş ağırlığı tespit edilmiştir (6.26 g). Çalışmada NaCl eklenmiş besi ortamında EMS uygulamalarının bitkicik yaş ağırlığı üzerine etkisi benzer olmuştur (Çizelge 1). 1.25 ve 2.5 NaCl dozlarında % 1.0 EMS uygulamaları bitkicik yaş ağırlığını artırmıştır. Elde edilen sonuçlar; (Gerami ve ark. (2017)'nin şeker otunda; Luan ve ark. (2007)'nin tatlı patatada elde ettiği bulgularla desteklenmektedir.

#### **Kök Uzunluğu (cm)**

Uygulanan NaCl dozları, EMS konsantrasyonları ve birlikte etkileşimleri kök uzunluğunu  $p<0.05$  seviyesinde etkilemiştir. 0.0 g/L NaCl (kontrol) uygulaması kök uzunluğunu artırmış (9.51 cm) ve 1.25 g/L NaCl uygulaması ile benzer olmuş, doz arttıkça kök uzunluğu değerleri düşmüştür. EMS dozunun % 1.0 uygulamasında kök uzunluğu artmış (9.85 cm) ve % 0.0 EMS uygulaması ile aynı grupta yer almış, artan EMS dozlarında kök uzunluğu azalmıştır. NaCl x EMS etkileşiminde kök uzunluğu değerleri değişkenlik göstermiş ve genel olarak NaCl içeren ortamda % 2.0 EMS uygulamaları kök uzunluğunu azaltmıştır. Yine genel olarak NaCl uygulamalarında % 1.0 EMS dozu kök uzunluğunun artmasına neden olmuş ve en uzun kök 0.0 g/L NaCl + % 1.0 EMS uygulamasında elde edilmiştir (11.69 cm) (Çizelge 1). Bahar ve Akkaya (2009), buğdayda uygulanan EMS dozlarının embriyonik kök uzunluğu, kök yaş ve kuru ağırlığını artırdığını belirtmişlerdir.

#### **Boğum Sayısı (adet) ve Yaprak Sayısı (adet)**

Farklı NaCl ve EMS uygulamalarının boğum sayısı ve yaprak sayısı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Boğum sayıları 2.0 ile 3.0 adet, yaprak sayıları ise 4.24 ile 8.0 adet arasında değişkenlik göstermiştir (Çizelge 1).

Araştırmamızda NaCl uygulamalarının yaprak sayısını etkilemediği tespit edilmiş olup, Arslan (1988) *S. tuberosum* ssp. andigena alt türünün 16 mmhos'luk tuz ve 21 °C'lik sıcaklık ortamında kontrolden daha fazla yaprak oluşturduğunu ancak, artan tuz konsantrasyonlarıyla birlikte diğer çeşitlerde yaprak sayısında azalma meydana geldiğini ortaya koymuştur. Yine çalışmamızda boğum sayısı NaCl uygulamalarından etkilenmemiş ancak soya fasulyesi üzerinde yapılan bir çalışmada, populasyonlara 5 farklı dozda (5-10-15-20 ve 25 mM) EMS uygulanmış  $M_1$  generasyonunda dikimden 30 gün sonra her iki çeşitte de artan mutagen dozlarında bitkide boğum sayısında azalma meydana geldiği tespit edilmiştir (Karthika ve Subba Lakshmi, 2006).

**Çizelge 1.** Farklı dozlarda NaCl ve EMS uygulamalarının çerezlik ayçiçeğinde incelenen özellikler üzerine etkileri.

NaCl konsantrasyonu g/L	EMS konsantrasyonu (%)	Bitkicik boyu (cm)	Bitkicik yaş ağırlığı (g)	Kök uzunluğu (cm)	Boğum sayısı (adet)	Yaprak sayısı (adet)
Kontrol (0.0)	Kontrol (0.0)	15.60 a	6.26 a	9.20 a-d	3.00	5.10
	1.0	12.46 abc	4.69 ab	11.69 a	2.80	6.40
	1.5	11.28 abc	3.83 bc	7.86 bcd	2.20	5.40
	2.0	12.65 ab	3.00 bcd	9.30 a-d	2.50	6.10
1.25	Kontrol (0.0)	11.45 abc	1.88 cd	8.91 a-d	2.30	4.24
	1.0	12.48 abc	3.45 bcd	10.19 abc	2.70	5.00
	1.5	12.28 abc	2.45 cd	10.20 abc	2.60	6.00
	2.0	8.40 b-e	1.45 d	7.70 bcd	2.50	5.60
2.50	Kontrol (0.0)	10.00 bcd	2.05 cd	8.60 a-d	2.00	4.60
	1.0	11.13 abc	2.86 bcd	10.55 ab	2.60	5.80
	1.5	6.20 de	1.61 d	6.60 de	2.60	7.00
	2.0	5.01 e	2.11 cd	4.60 e	2.70	8.00
5.00	Kontrol (0.0)	7.95 cde	2.24 cd	9.05 a-d	2.20	6.00
	1.0	9.20 b-e	1.60 d	6.95 cde	2.00	5.80
	1.5	10.52 bcd	2.14 cd	7.95 bcd	2.60	4.80
	2.0	9.15 b-e	1.74 d	6.50 de	2.10	5.30
LSD <sub>NaCl x EMS</sub>		3.961**	1.779**	2.777*	Önemsiz	Önemsiz
NaCl dozları (g/L)						
Kontrol (0.0)		13.00 a	4.45 a	9.51 a	2.63	5.75
1.25		11.15 ab	2.31 b	9.25 a	2.53	5.21
2.50		8.09 c	2.16 b	7.59 b	2.48	6.35
5.00		9.21 bc	1.93 b	7.61 b	2.23	5.48
LSD <sub>NaCl</sub>		1.981**	0.8895**	1.389*	Önemsiz	Önemsiz
EMS dozları (%)						
Kontrol (0.0)		11.25 a	3.11 a	8.94 ab	2.38	4.99
1.0		11.32 a	3.15 a	9.85 a	2.53	5.75
1.5		10.07 ab	2.51 ab	8.15 bc	2.50	5.80
2.0		8.80 b	2.07 b	7.03 c	2.45	6.25
LSD <sub>EMS</sub>		1.981**	0.8895**	1.389*	Önemsiz	Önemsiz

\*, \*\*: Sırasıyla p<0.05 ve p<0.01 seviyesinde önemlidir.

### Yaprak Boyu (mm)

Yaprak boyu üzerine NaCl ve EMS uygulamalarının etkisi önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ). Genel olarak artan NaCl dozlarında yaprak boyu azalmış, en düşük değer 2.5 g/L NaCl dozunda elde edilmiş olup (1.00 mm), elde edilen sonuçlar 5.0 g/L NaCl dozu ile benzer olmuştur. EMS uygulamalarının % 2.0 EMS dozunda en düşük yaprak boyu elde edilirken (1.00 mm), yaprak boyunu artıran diğer dozlarla ayrı grupta yer almıştır. Yaprak boyu üzerine NaCl ve EMS'nin birlikte etkisi önemli bulunmuş ve değerler 0.61-2.0 mm arasında değişkenlik göstermiştir. En uzun yaprak boyu 0.0 g/L NaCl dozu + % 0.0 ve 1.0 EMS uygulamalarında ortaya çıkmış (2.00 mm) ve genel olarak 2.5 ve 5.0 g/L NaCl uygulamalarında tüm EMS dozlarının yaprak boyu üzerine benzer etkiler gösterdiği ve % 1.5 EMS dozunun kontrole göre yaprak boyunu artırdığı tespit edilmiştir (Çizelge 2). Elde ettiğimiz bu sonuç, Bahar ve Akkaya (2009)'nın buğdayda EMS uygulamalarının ilk yaprak oluşumu ve uzunluğunu artırdığını tespit ettiği çalışmasıyla desteklenmektedir.

### Yaprak Eni (mm)

Farklı NaCl dozları yaprak en uzunluğunu önemli seviyede etkilemiş ( $p<0.01$ ), 2.5 g/L NaCl dozunda yaprak eninde azalma olmuştur. Diğer uygulamalar kontrol grubundan farklılık göstermemekle birlikte en yüksek değer (0.73 mm) kontrol grubunda elde edilmiştir. EMS dozlarının yaprak en uzunluğuna etkisi önemli bulunmuştur. EMS'nin % 2.0 dozunda yaprak eni azalmış (0.44 mm) ve diğer EMS dozlarından farklı bulunmuştur. NaCl dozu x EMS dozu interaksyonu yaprak enini önemli seviyede ( $p<0.01$ ) etkilemiş, genel olarak NaCl içeren ortamlarda % 1.5 EMS uygulaması yaprak enini artırmıştır (Çizelge 2). *Amaranthus tricolor* bitkisinde yapılan bir çalışmada, tuzluluk stresine karşı bitkilerde ilk tepkinin artan tuz konsantrasyonlarında yaprak yüzey alanında meydana gelen azalmalar şeklinde ortaya çıktığı bildirilmiştir (Wang ve Nii, 2000). Mevcut çalışmaya göre % 1.5 EMS dozunun tuz stresine karşı bitkiciklerin toleranslı olmasına olumlu etkide bulunduğu düşünülmektedir.

### Prolin İçeriği (Mmol/g)

Prolin içeriği uygulanan NaCl ve EMS dozlarından önemli seviyede etkilenmemiş, ancak ikili uygulamalarda önemli düzeyde etkilenmiştir ( $p<0.01$ ).

En yüksek prolin içeriği (0.25 Mmol/g YA) 2.5 g/L NaCl + % 1.0 EMS uygulamasında elde edilmiş ve 0.0 g/L NaCl + % 2.0 EMS uygulaması ile (0.23 Mmol/g YA) aynı grupta yer almıştır. En yüksek NaCl dozunda (5.0 g/L) EMS uygulamaları prolin içeriği üzerine benzer etkide bulunarak aynı grupta yer almışlardır (Çizelge 2). Yapılan çalışmalarda genel olarak prolin içeriği tuzlu koşullarda genotiplere göre artmış ya da azalmıştır (Gupta ve ark., 1999; Özcan ve ark., 2000). Ancak çalışmamızda prolin içeriği NaCl dozlarından etkilenmemiştir. Genellikle daha fazla prolin içeren bitkilerin olumsuz çevre koşullarına daha dayanıklı olduğu ve bu durumda prolin birikimindeki değişimlerin tuzluluğa karşı toleransın ölçülmesinde bir parametre olarak kullanılabileninden bahsedilmektedir (Cihahine ve ark., 2013). Ancak bu görüşün aksine tuza toleransın belirlenmesinde prolin miktarının kesin bir parametre olmadığını ifade eden araştırmalar ve bu konu hakkında bulgular mevcuttur. Prolin proteinlerin koruyucusu olmakla birlikte (Kong ve ark., 2001), kuraklık stresinin bitki yapraklarındaki çözünür protein miktarını artırdığı ve proteinlerin bitkilerde kuraklığa adaptasyon yeteneğini sağladığı bildirilmiştir (Riccardi ve ark., 1998).

### Toplam Klorofil İçeriği ( $\mu\text{g/g}$ )

Toplam klorofil içeriği üzerine NaCl dozlarının etkisi önemli bulunmuş, en düşük klorofil içeriği 1.25 g/L NaCl uygulamasında elde edilmiş (23.38  $\mu\text{g}$ ) ve yüksek NaCl dozları toplam klorofil içeriğini artırmış ancak kontrol grubu ile aynı grupta yer almıştır. Yine artan EMS dozları da toplam klorofil içeriğini artırmış ve kontrolden farklı grupta yer almıştır. Araştırmada NaCl x EMS dozları toplam klorofil içeriğini önemli seviyede etkilemiş, yüksek dozda NaCl koşullarında % 1.0 ve 1.5 EMS dozlarında toplam klorofil içeriği önemli derecede artmış ve kontrol grubundan önemli seviyede farklı bulunmuştur (Çizelge 2).

Tatlı patatesten (*Ipomoea batatas* L.) tuza dayanıklılık üzerine yapılan bir araştırmada, kalluslara 2 ve 2,5 saat % 0,5 EMS uygulanmış ve bu kalluslardan oluşan somatik embriyolardan mutantlar elde edilmiş, daha sonra bu mutantların tuza dayanıklılıkları (50 ve 100 mM NaCl dozlarında) belirlenmiştir. Mutant bitkilerin tuza dayanımı kontrollerden daha fazla olmuş, araştırmada klorofil içeriklerinin mutant bitkilerde kontrollerden daha fazla olduğu ortaya konulmuştur. (Luan ve ark., 2007).

**Çizelge 2.** Farklı dozlarda NaCl ve EMS uygulamalarının yaprak boyu ve eni (mm), prolin içeriği (Mmol/g YA) ve toplam klorofil içeriği ( $\mu\text{g/g}$ ) üzerine etkisi.

NaCl Konsantrasyonu (g/L)	EMS konsantrasyonu (%)	Yaprak boyu (mm)	Yaprak eni (mm)	Prolin içeriği (Mmol/g YA)	Toplam klorofil içeriği ( $\mu\text{g/g}$ )
Kontrol (0.0)	Kontrol (0.0)	2.00 a	0.93 a	0.15 bc	34.46 c-f
	1.0	2.00 a	0.92 a	0.07 d	31.76 c-g
	1.5	1.69 ab	0.61 a-d	0.14 bc	40.61 bcd
	2.0	1.01 bcd	0.46 cd	0.23 a	35.80 cde
1.25	Kontrol (0.0)	1.17 bcd	0.60 a-d	0.16 b	19.31 fg
	1.0	1.98 a	0.86 ab	0.09 cd	24.16 efg
	1.5	1.39 abc	0.60 a-d	0.15 bc	16.98 g
	2.0	1.19 bcd	0.43 cd	0.12 bcd	33.07 c-f
2.50	Kontrol (0.0)	0.89 cd	0.47 cd	0.11 bcd	22.45 efg
	1.0	1.08 bcd	0.57 bcd	0.25 a	27.20 d-g
	1.5	1.40 abc	0.68 a-d	0.10 bcd	62.63 a
	2.0	0.61 d	0.37 d	0.09 cd	54.85 ab
5.00	Kontrol (0.0)	1.24 bcd	0.73 abc	0.14 bc	20.54 efg
	1.0	1.11 bcd	0.44 cd	0.15 bc	65.37 a
	1.5	1.51 abc	0.74 abc	0.09 cd	45.49 bc
	2.0	1.16 bcd	0.48 cd	0.13 bc	33.32 c-f
LSD <sub>NaCl x EMS</sub>		0.5913**	0.2990**	0.05220**	14.12**
NaCl dozları (g/L)					
Kontrol (0.0)		1.67 a	0.73 a	0.15	35.66 a
1.25		1.44 ab	0.62 ab	0.13	23.38 b
2.50		1.00 c	0.52 b	0.14	41.78 a
5.00		1.25 bc	0.60 ab	0.13	41.18 a
LSD <sub>NaCl</sub>		0.2957**	0.1495**	Önemsiz	7.061**
EMS dozları (%)					
Kontrol (0.0)		1.33 a	0.68 a	0.14	24.19 b
1.0		1.54 a	0.70 a	0.14	37.12 a
1.5		1.49 a	0.66 a	0.12	41.43 a
2.0		1.00 b	0.44 b	0.14	39.26 a
LSD <sub>EMS</sub>		0.2957**	0.1495**	Önemsiz	7.061**

\*, \*\*: Sırasıyla  $p < 0.05$  ve  $p < 0.01$  seviyesinde önemlidir.



## SONUÇ

Araştırma sonucunda *in vitro* koşullarda farklı dozlarda NaCl ve EMS uygulamalarının bitki gelişimini olumlu ya da olumsuz etkilediği ancak boğum sayısı ve yaprak sayısını önemli seviyede etkilemediği tespit edilmiştir. Genel olarak artan NaCl dozlarında % 1.0 EMS uygulaması morfolojik özellikler üzerinde olumlu etkide bulunmuştur. 2.5 ve 5.0 g/L NaCl dozlarında % 1.0 ve 1.5 EMS uygulamaları prolin ve toplam klorofil içeriğini artırmıştır. Araştırmada, *in vitro* koşullarda farklı EMS uygulamalarının NaCl uygulanan bitkilerdeki gelişimi olumlu yönde etkileyebildiği ortaya konulmuştur. Bu bağlamda çalışma hakkında yeterli literatüre rastlanılmadığı

için konu üzerinde daha çok araştırma yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu araştırma ile *in vitro* koşullarda ayçiçeğinde farklı dozlarda EMS uygulanarak tuza toleranslı yeni çeşitler elde edilebileceği ve genetik varyasyon yaratılmaya çalışılarak özellikle ıslah çalışmalarında kullanılmak üzere ıslahçılara yeni bir materyal kaynağı sağlanacağı düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

2016/MF001 No'lu proje numarasıyla bu araştırmayı maddi olarak destekleyip, gerçekleşmesini sağlayan Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi yönetici ve ilgililerine teşekkürlerimi sunarım.

## KAYNAKLAR

- Ahloowalia BS, 1986. Limitations to the Use of Somaclonal Variation in Crop Improvement. Somaclonal Variations and Crop Improvement. Semal, J., Martinus Nijhoff Publishers. Dordrecht, 14-27.
- Ahmad S, Ahmad R, Ashraf M, Ashraf MY, Ashraf M, Waraich EA, 2009. Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Response to Drought Stress at Germination and Seedling Growth Stages. Pak. J. Bot, 41(2): 647-654.
- Aktaş H, 2002. Biberde Tuza Dayanıklılığın Fizyolojik Karakterizasyonu ve Kalıtımı, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Al-Jibouri AAM, Sulaiman AA, Dallulu RA, 2005. Tissue Culture Technique and Gamma Irradiation used in Evaluation of Five Genotypes of Bread Wheat to Salinity Tolerance. Iraqi Journal of Science and Technology, 2: 24-35.
- Arnon DT, 1949. Copper Enzymes in Insolated Chloroplast Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. Plant Physiology, 23: 1-15.
- Arslan N, 1988. Patateste Tuzluluğa ve Sıcaklığa Toleransın İn Vitro Tesbiti Üzerine Araştırmalar. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 1077, Ankara.
- Badoni A, Chauhan JS, 2010. Conventional vis-a-vis Biotechnological Methods of Propagation in Potato: A Review. Stem Cell, 1 (1): 1-6.
- Bahar B, Akkaya MS, 2009. Effects of EMS Treatment on the Seed Germination in Wheat. Journal of Applied Biological Sciences, 3 (1): 59-64.
- Bates LS, Waldren RP, Teare, ID, 1973. Rapid Determination of Free Proline for Water Stress Studies. Plant and Soil, 39: 205-207.
- Belkhdja R, Morales F, Abadia A, Gomez-Aparisi J, Abadia J, 1994. Chlorophyll Fluorescence as a Possible Tool for Salinity Tolerance Screening in Barley (*Hordeum vulgare* L.). Plant Physiology, 104: 667-673.
- Duron M, 1992. Induced Mutations through EMS Treatment after Adventitious Bud Formation on Shoot Internodes of Weigela cv. Bristol Ruby. Acta Horticulture, 320: 113-118.
- Fernández-Martínez JM, Domínguez J, Pérez-Vich B, 2010. Update on Breeding for Resistance to Sunflower Broomrape. Helia, 33 (52): 1-12.
- Fulda S, Mikkat S, Stegmann H, Horn R, 2011. Physiology and Proteomics of Drought Stress Acclimation in Sunflower (*Helianthus annuus* L.). Plant Biol., 13: 632-642.
- Gerami M, Abbaspour H, Ghasemimran V, Pirdashti H, 2017. Effects of Ethyl Methanesulfonate on Morphological and Physiological Traits of Plants Regenerated from Stevia (*Stevia rebaudiana* Bertoni) Calli. Applied Ecology and Environmental Research, 15 (3): 373-385.
- Gill BS, Appels R, Botha-Oberholster A-M, Buell CR, Bennetzen JL, Chalhoub B, Chumley F, Dvorak J, Iwanaga M, Keller B, Li W, McCombie WR, Ogihara Y, Quetier F, Sasaki T, 2004. A Workshop Report on Wheat Genome Sequencing: International Genome Research on Wheat Consortium. Genetics, 168: 1087-1096.
- Greene EA, Codomo CA, Taylor NE, Henikoff JG, Till BJ, 2003. Spectrum of Chemically Induced Mutations from a Large-Scale Reverse-Genetic Screen in *Arabidopsis*. Genetics, 164: 731-740
- Greenway H, Munns R, 1980. Mechanisms of Salt Tolerance in Non-Halophytes. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 31: 149-190.
- Gürel A, 1994. Susam (*Sesamum indicum* L.) Anter Kültürü Üzerinde Bir Ön Çalışma. Bitki Islahı Bildirileri, Tarla Bitkileri Kongresi, İzmir, 25-29 Nisan 1994. II: 278-280.
- Gürel A, Tosun M, Demir İ, 1993. Bazı Makarnalık ve Ekmeklik Buğday Genotiplerinin Anter Kültürüne Reaksiyonları. Anadolu Journal of Aegean Agricultural Research Institute (AARI), 2: 98-111.
- Hassan MN, Serag SM, El-Feky MF, 2004. Changes in Nitrogen Content and Protein Profiles Following *In Vitro* Selection of NaCl Resistant Mung Bean and Tomato. Acta Physiologiae Plantarum, 26 (2): 165-175.
- Kalaji MH, Pietkiewicz S, 1993. Salinity Effects on Plant Growth and Other Physiological Processes. Acta Physiologiae Plantarum, 15 (2): 89-124.



- Karthika R, Subba Lakshmi B, 2006. Induced Genetic Variability for Quantitative Traits in M<sub>2</sub> Soybean Population. *Plant Archives*, 6(1), 325-327.
- Kodym A, Afza R, 2003. Physical and Chemical Mutagenesis. Methods and Protocols. *Methods in Molecular Biology*, Grotewold E, Humana Press, Inc., Totowa NJ. *Plant Functional Genomics*, 236, 189-203.
- Kong Y, Zhou G, Wang Y, 2001. Physiological Characteristics and Alternative Respiratory Pathway under Salt Stress in Two Wheat Cultivars Differing in Salt Tolerance. *Russian Journal of Plant Physiology*, 48 (5): 595-600.
- Krupa-Mańkiewicz M, Kosatka A, Smolik B, Sędzik M, 2017. Induced Mutations through EMS Treatment and *In Vitro* Screening for Salt Tolerance Plant of *Petunia x atkinsiana* D. Don. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici*, 45 (1): 190-196.
- Kumar G, Kumar Rai P, 2007. EMS Induced Karyomorphological Variations in Maize (*Zea mays* L.) Inbreds. *TUBİTAK, Turkish Journal of Biology*, 31, 187-195.
- Levitt J, 1980. Responses of Plants to Environmental Stresses. Vol 1, Academic Press, New York.
- Luan Y-S, Zhang J, Gao X-R, An L-J, 2007. Mutation Induced by Ethyl Methanesulphonate (EMS), *In Vitro* Screening for Salt Tolerance and Plant Regeneration of Sweet Potato (*Ipomoea batatas* L.). *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, 88: 77-81.
- Minocha JL, Arnason TJ, 1962. Mutagenic Effectiveness of Ethyl Methane Sulphonate in Barley. *Nature*, 196, 499.
- Munns R, Termaat A, 1986. Whole-Plant Responses to Salinity. *Australian Journal of Plant Physiology*, 13: 143-160.
- Murashige T, Skoog F, 1962. A Revised Medium for Rapid Growth and Bioassays with Tobacco Tissue Cultures. *Physiologia Plantarum*, 15, 473-497.
- Nehnevajova E, Herzig R, Federer G, Erismann KH, Schwitzguébel JP, 2007. Chemical Mutagenesis- a Promising Technique to Increase Metal Concentration and Extraction in Sunflowers. *International Journal of Phytoremediation*, 9:149-165.
- Okagaki RJ, Neuffer MG, Wessler SR, 1991. A Deletion Common to Two Independently Derived Waxy Mutations of Maize. *Genetics*, 127: 425-431.
- Reddy SK, Rao AMM, Farook SA, 1993. Mutagenic Effectiveness and Efficiency of SA, DES and Gamma Rays on *Helianthus annuus*(L.). *Asian Journal of Plant Sciences*, 5: 51-55.
- Riccardi F, Gazeau P, Vienne DV, Zivy M, 1998. Protein Changes in Responses to Progressive Water Deficit in Maize. *Plant Physiol.*, 117: 1253-1263.
- Saltalı K, Yıldırım ÖF, 2016. Kuru Koşullarda Çerezlik Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Yetiştiriciliğinde Gıda Uygulamasının Bazı Toprak ve Bitki Özelliklerine Etkisi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 19 (1):84-90.
- Sokal RR, Rohlf FJ, 1995. *Biometry: The Principles and Practice of Statistics in Biological Research*. 3rd Edition, WH Freeman and Co., New York.
- Van Harten AM, 1998. *Mutation Breeding Theory and Practical Applications*. Cambridge University (Press Cambridge United Kingdom), 127-140.
- Wang Y, Nii N, 2000. Changes in Chlorophyll, Ribulose Biphosphate Carboxylase-Oxygenase, Glycine Betaine Content, Photosynthesis and Transpiration in *Amaranthus tricolor* Leaves during Salt Stress. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 75: 623-627.
- Winicov I, 1996. Characterization of Rice (*Oryza sativa* L.) Plants Regenerated from Salt-Tolerant Cell Lines. *Plant Science*, 113: 105-111.
- Yang WR, Zhang QX, Pan HT, Sun M, 2010. *In Vitro* Regeneration of *Lilium tsingtauense* Gilg. and Analysis of Genetic Variability in Micropropagated Plants Using RAPD and ISSR Techniques. *Propagation of Ornamental Plants*, 10 (2): 59-66.



## Keçiboynuzu Kırığının Çayır Otu Silajının *In vitro* ve *In situ* Parçalanmasına Etkisi

Ali İhsan ATALAY<sup>1</sup>, Adem KAMALAK<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma keçiboynuzu kırığının çayır silajının *in vitro* ve *in situ* parçalanma birliğine olan etkisini belirlemek için yapılmıştır. Çayır otu, keçiboynuzu kırığı (0, 1.5, 3.0, 4.5 ve 6.0 % yaş olarak) ile 3 lt'lik plastik bidonlarda altmış gün silolanmıştır. Çayır otunun yemlik keçiboynuzunu kırığı ile silolanması oluşan silajların *in vitro* ve *in situ* parçalanmasını önemli derecede etkilemiştir. Kontrol grubuyla karşılaştırıldığında Yemlik keçiboynuzu kırığının ilavesi çayır silajlarının *in vitro* gaz üretim hızına (c) ve kolay fermente olan kısımdan elde edilen gaz üretimine (a) etkisi çok önemli olmasına rağmen, yavaş fermente olabilen kısımdan elde edilen gaz üretimini (b) etkilememiştir. Çayır otunun keçiboynuzu kırığı ile silolanması hızlı ve yavaş parçalanmış kuru madde miktarını azaltmıştır. Diğer taraftan katkı maddesinin artmasıyla birlikte rumende proteinlerin parçalanmasının azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak keçiboynuzu kırığı çayır otu silajında rumende proteinlerin aşırı parçalanmasını önlemek için silaj katkı maddesi olarak kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Çayır silajı, Keçiboynuzu, *in vitro* parçalanma, *in situ* parçalanma.

## Effect of Locust Bean Fracture on *In vitro* and *In situ* Degradation of Grass Silage

**ABSTRACT:** The aim of the current project was carried out to determine the effect of locust bean fracture on *in vitro* and *in situ* degradation of grass silage. Grass was ensiled with locust bean fracture (0, 1.5, 3.0, 4.5 and 6.0 on fresh basis) in plastic silos for 60 days. Ensiling of grass with locust bean fracture significantly affected the *in vitro* and *in situ* degradation. Ensiling of grass with locust bean fracture significantly affected the gas production rate (c) and gas production (a) from quickly soluble fraction of grass silages when compared with control group whereas it has no effect on the gas production (b) from slowly fermentable fraction of grass silages. Ensiling of grass with locust bean fracture significantly increased quickly soluble fraction (a) of dry matter and slowly degradable fraction of dry matter (b) of grass silages. On the other hand the crude protein degradation of grass silages decreased with increasing level of locust bean fraction. As a conclusion, locust bean fracture can be used as a silage additive to prevent the extensive degradation of crude protein grass silage.

**Keywords:** Grass silage, Locust bean, *in vitro* degradation, *in situ* degradation.

<sup>1</sup> Ali İhsan ATALAY (0000-0002-7379-9082), Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootehni Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Adem KAMALAK (0000-0003-0967-4821), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Zootehni Bölümü, 46000 Kahramanmaraş, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Ali İhsan ATALAY, aliihsanatalay66@hotmail.com

\* Bu Çalışma Ali İhsan ATALAY'ın Doktora tezinin bir bölümüdür. Makale 15-17 Mayıs 2017 tarihinde Nevşehir de düzenlenen ICAFOF kongresinde özet bildiri olarak sunulmuştur.

## GİRİŞ

Dünyada olduğu gibi, ülkemizde de kaliteli kaba yem sorunu ruminant hayvan beslenmesinin en önemli sorunlarından bir tanesi olarak gündemde yerini korumakta ve hayvansal üretim girdileri içerisinde en büyük payı oluşturmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için ülkemizde son yıllarda silaj yapımı oldukça önem kazanmıştır. Uygun zamanda hasat edilen buğdaygil hasılları yeterli miktarda suda çözünür karbonhidrat içermesi ve tamponlama kapasitesinin düşük olmasından dolayı kolaylıkla silolanabilirler. Diğer taraftan baklagiller uygun zamanda hasat edilse bile yeterli miktarda suda çözünür karbonhidrat içermemesi ve yüksek tamponlama kapasitesinden dolayı katkı maddesiz silolanamamaktadır. Bunun için baklagiller ya pörsütülmekte ya da katkı maddesi katılarak silolanmaktadır (Raques ve Smith, 1966; Pitt, 1990; Singh ve ark., 1996; Davies ve ark., 1998). Baklagillerin silolanmasında diğer bir sorun proteolizdir.

Silolama sırasında aşırı proteolize maruz kalmış silaj materyalindeki proteinler tekrar rumende mikroorganizmalar tarafından proteolize tabi tutulmakta ve amonyağa kadar parçalanmaktadır (Givens ve Rulquin, 2004). Hem silolama sırasında hem de rumende proteinlerin aşırı bir şekilde proteolize tabi tutularak amonyağa kadar parçalanması hayvan besleme ve çevre açısından arzu edilmemektedir. Proteinlerin aşırı parçalanması rumende proteinlerin etkin olarak kullanılmasını sınırlamaktadır.

Yoğun proteoliz geçirmiş silajların azot içeriği hayvanlar tarafından etkin bir şekilde kullanılmamakta ve açığa çıkan amonyak yeterli enerji kaynağı olmadığı durumlarda üreye dönüştürülerek idrarla dışarı atılmaktadır (Muck ve ark., 2003). Bu durum da çevre kirliliğine neden olmaktadır (Tamminga, 1992). Ayrıca yoğun proteoliz geçirmiş silajlar yem tüketimini düşürmektedir (Waldo, 1985). *In vitro* gaz üretim tekniği ve *in situ* naylon torba tekniği yemlerin rumende fermentasyonunu belirlemek için geliştirilmiş yem rumende parçalanma hızı ve miktarı hakkında bilgi edinmek için kullanılan yöntemlerdir (Menke ve ark., 1979; Menke ve

Steingass, 1988; Ørskov ve McDonald, 1979). Bu çalışmanın amacı keçi boynuzu kırığının çayır silajının *in vitro* ve *in situ* parçalanma bilirliliğine olan etkisini belirlemektir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Avşar yerleşkesi içerisinde çok yıllık ekilmiş olan çayırotu; (*Festuca arundinacea* (%35), *Festuca rubra* (%20), *Poa pratensis* (%15), *Lolium perenne* (%30)) biçme makineleri ile biçilmiştir. Daha sonratemiz bir zemin üzerine pörsümesi beklenilmeden yayılmış ve daha önce kurutulup öğütülmüş yemlik keçi boynuzu kırığı yaş ağırlık bazında % 0.0, 1.5, 3.0 4.5 ve 6.0 oranlarında homojen bir şekilde karıştırılıp 3 er tekerkürü olarak silolanmıştır. Oluşan silajların kuru madde ve ham protein içeriği AOAC, (1990) metoduna göre yapılmıştır.

Altmış günlük silolama sonucunda oluşan silajların *in vitro* gaz üretim değerleri Menke gaz üretim tekniği kullanılarak belirlenmiştir (Menke ve Steingass, 1988). Gaz üretim değerlerine ait a, b, c parametreleri  $y = a + b(1 - \exp^{-ct})$  formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Ørskov ve McDonald, 1979).

Rumende yemlerin parçalanması *in situ* naylon torba tekniği kullanılarak yapılmıştır (Ørskov ve McDonald, 1979). Kuru madde ve ham protein kayıplarına ait veriler  $Y = a + b(1 - \exp^{-ct})$  fonksiyon kullanılarak hesaplanmıştır. Çayır silajının kuru madde ve ham protein yıkılabilirlikler  $P = a +$  formülü ile hesaplanmıştır (Ørskov ve McDonald, 1979). Rumen sıvısı % 60 kaba % 40 kesif yemle beslenen 3 baş kanül takılmış ivesi tokludan alınmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Yemlik Keçi boynuzu Katılan Silajların Kuru Madde ve Ham Protein İçerikleri

Farklı oranlarda yemlik keçi boynuzu kırığının katılmasıyla oluşan çayırotu silajların kuru madde ve ham protein içerikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Çayır otunun keçi boynuzu kırığının ile silolanması oluşan silajının kuru maddesini artırmış diğer taraftan ham protein içeriğini ve pH’sını düşürmüştür.

**Çizelge 1.** Yemlik keçiboynuzu kırığının çayır silajının kuru madde, ham protein (kuru madde bazında) ve pH'sına etkisi

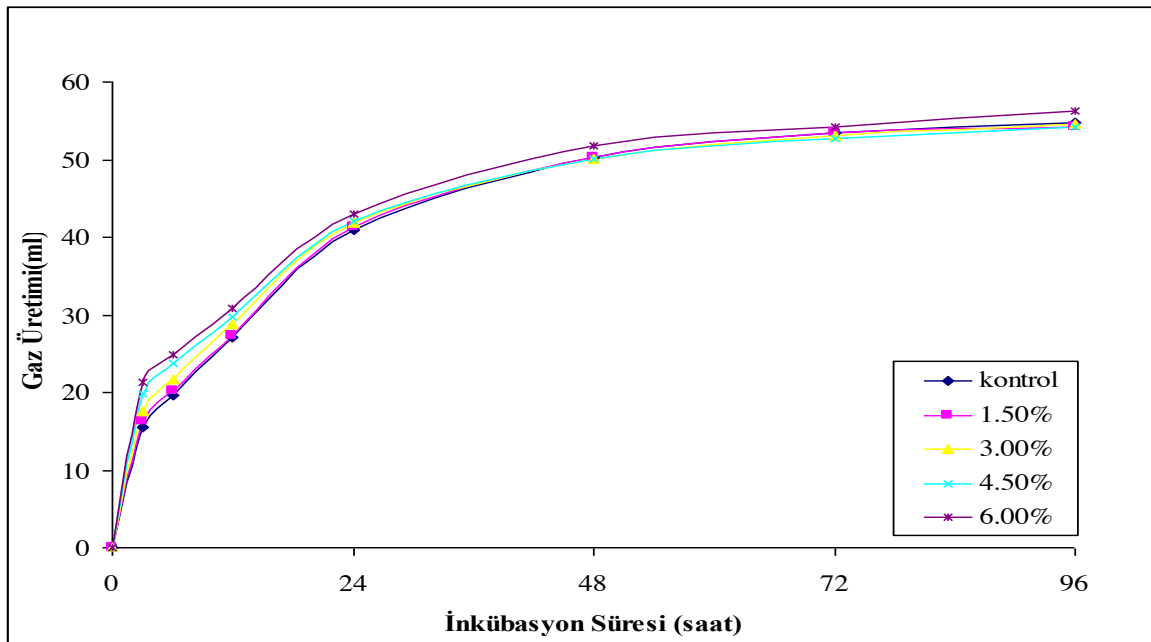
	Silaj Grupları (Yemlik keçiboynuzu kırığı katkısı)						
	%0	%1.5	%3.0	%4.5	%6.0	SHO	Ö.S
KM %	21.65 <sup>d</sup>	23.05 <sup>cd</sup>	24.06 <sup>bc</sup>	25.69 <sup>ab</sup>	25.83 <sup>a</sup>	0.497	***
HP %	20.68 <sup>a</sup>	19.77 <sup>ab</sup>	19.32 <sup>b</sup>	17.76 <sup>c</sup>	18.00 <sup>c</sup>	0.347	***
pH	4.83 <sup>a</sup>	4.55 <sup>b</sup>	4.53 <sup>b</sup>	4.21 <sup>c</sup>	4.07 <sup>d</sup>	0.030	***

Aynı harflere sahip ve aynı satırda yer alan ortalamalar arasında fark yoktur ( $P < 0.05$ ), SHO: Standart hata ortalaması, ÖS: Önem seviyesi, \*\*\*  $P < 0.001$ , KM: Kuru madde, HP: Ham protein

### Yemlik Keçiboynuzu Kırığı İlavesinin Çayırotu Silajlarının *in vitro* Parçalanmasına Etkisi

Farklı oranlarda yemlik keçiboynuzu kırığının katılmasıyla oluşan çayırotu silajları *in vitro* gaz üretim tekniği kullanılarak fermentasyona tabi tutulmuş ve fermentasyon sonucu açığa çıkan zamana bağlı gaz ölçümleri Şekil 1.'de verilmiştir. Yemlik keçiboynuzu

kırığının katkı oranının artmasıyla birlikte gaz üretimi de artmıştır. Üç ve altı saatlik inkübasyon sonucunda kontrol ve % 1.5 katkılı çayırotu silajlarının gaz üretimleri diğer çayırotu silaj gruplarından daha düşük bulunmuştur. Farklı oranlarda yemlik keçiboynuzu kırığı ilavesi silajlarda gaz üretimini az da olsa etkilediği görülmüştür.



**Şekil 1.** Yemlik keçiboynuzu kırığı ilavesinin çayırotu silajının fermentasyonunda açığa çıkan gaza etkisi

Zamana bağlı gaz üretim değerleri Fig Paket programında  $y = a + b(1 - \exp^{-ct})$  fonksiyonuna fit edilerek elde edilen gaz üretim kinetikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Yemlik keçiboynuzu kırığının gaz üretim hızına (c) ve kolay fermente olan kısımdan elde edilen gaz üretimine (a) etkisi olmasına rağmen, yavaş fermente olabilen kısımdan elde edilen gaz üretimini (b) etkilememiştir. Çalışmamızda elde edilen bulgular,

Kamalak ve ark., (2012)'nin yoncayla yaptığı çalışmada elde ettikleri bulgularla kısmen uyum içerisindedir. Yemlik keçiboynuzu kırığının eklenmesi gaz üretim hızını ve kolay parçalanabilir kısmı etkilemişken yavaş parçalanabilir kısımdan üretilen gaz miktarını etkilememiştir. Dolayısıyla katkı maddesinin eklenmesiyle birlikte fermentasyon sonucunda oluşan toplam gazda bir değişim olmamıştır.

**Çizelge 2. Yemlik keçiyoynuzu kırığının çayırotu silajı kuru maddesinin *in vitro* gaz üretim parametrelerine etkisi**

Silaj Grupları (Yemlik keçiyoynuzu kırığının %)							
Parametre	%0.0	%1.5	%3.0	%4.5	%6	SHO	Ö.S
c	0.057 <sup>d</sup>	0.060 <sup>cd</sup>	0.065 <sup>bc</sup>	0.071 <sup>ab</sup>	0.074 <sup>a</sup>	0.002	***
a	3.17 <sup>d</sup>	3.45 <sup>cd</sup>	3.77 <sup>c</sup>	4.44 <sup>b</sup>	5.13 <sup>a</sup>	0.136	***
b	51.09	50.71	49.27	47.82	49.47	1.035	ÖD

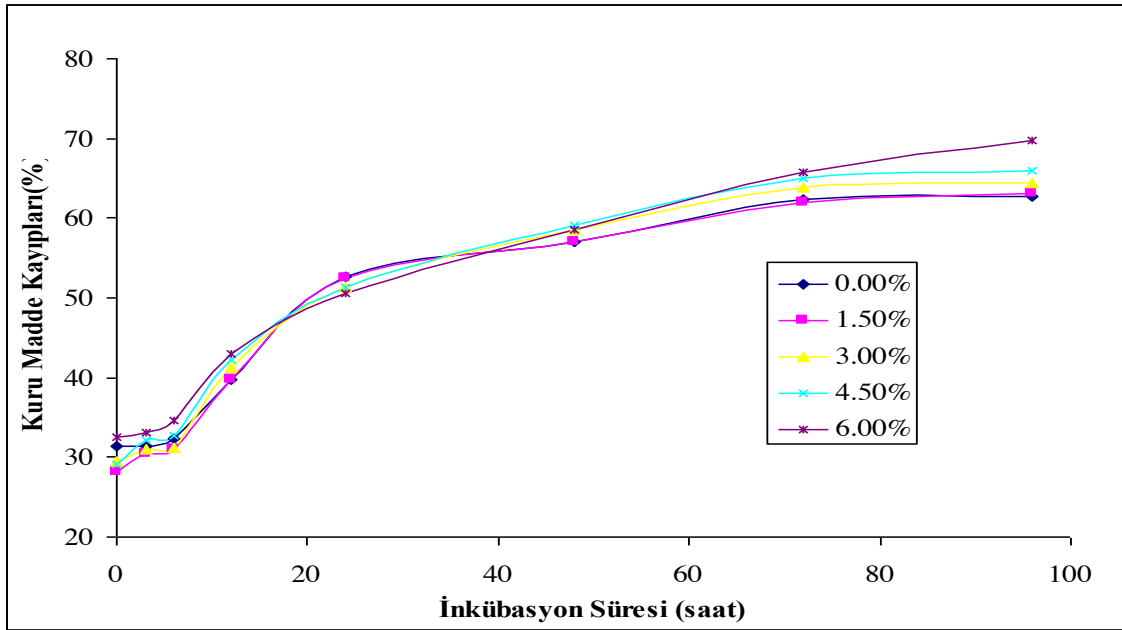
Aynı harflere sahip ve aynı satırda yer alan ortalamalar arasında fark yoktur ( $P<0.05$ ),  $P<0.05$ , \*\*  $P<0.01$ , \*\*\*  $P<0.001$ , c: gaz üretim hızı, a: hızlı parçalanana kısımdan üretilen gaz miktarı, b: Yavaş parçalanana kısımdan üretilen gaz miktarı, SHO: Standart hata ortalaması, ÖS: Önem seviyesi, ÖD: Önemli değil

### Yemlik Keçiyoynuzu Kırığının Çayırotu Silajlarının *In situ* Kuru Madde Parçalanabilirliğine (ISKMP) Etkisi

Farklı oranlarda yemlik keçiyoynuzu kırığının eklenmesi oluşan çayırotu silajlarının naylon torba tekniği kullanılarak rumende inkübasyona bırakılmış ve torbalardan zamana bağlı kuru madde kayıpları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil'de görüldüğü gibi inkübasyonun erken saatlerindeki çayırotu silajlarında

kuru madde kayıpları birbirine yakın olurken 24 saatlik inkübasyondan sonraki ölçümlerde kontrol grubu ile %1.5 Yemlik keçiyoynuzu kırığı katkı maddesi kullanılan çayırotu silajı bir grubu, diğerleri ise diğer grubu oluşturmaktadır.

Diğer bir ifadeyle, % 3 ve daha fazla yemlik keçiyoynuzu kırığı katkı maddesi kullanarak elde edilen çayırotu silajında kuru madde kayıpları artmıştır.



**Şekil 2. Yemlik keçiyoynuzu kırığının ilavesinin çayırotu silajının kuru madde kayıplarına etkisi**

Zamana bağlı kuru madde kayıplarının Fig Paket programında  $y = a + b(1 - \exp^{-ct})$  fonksiyonuna fit edilerek elde edilen yıkılabilirlik özellikleri Çizelge 3'de verilmiştir. Yemlik keçiyoynuzu kırığı katkı maddesi, kolay parçalanana kuru madde miktarına (a) ve yavaş

parçalanana kuru madde miktarına (b) etki etmesine rağmen, parçalanma hızına (c) etki etmemiştir. Oysaki Kamalak ve ark., (2012) yonca ile yapmış oldukları çalışmada yavaş ve kolay parçalanana kısımda herhangi bir istatistiksel fark bulmamışlardır.



Çizelge 3. Yemlik keçiboynuzu kırığı ilavesinin çayırotu silajının kuru maddesinin rumende parçalanmasına etkisi

Parametre	Silaj Grupları (Yemlik keçiboynuzu kırığı katkısı %)						
	%0	%1.5	%3.0	%4.5	%6.0	SHO	Ö.S
c	0.035	0.039	0.035	0.034	0.022	0.005	ÖD
a	28.54 <sup>d</sup>	26.24 <sup>c</sup>	27.25 <sup>bc</sup>	28.06 <sup>b</sup>	31.24 <sup>a</sup>	0.456	***
b	36.02 <sup>b</sup>	37.89 <sup>ab</sup>	39.30 <sup>ab</sup>	40.45 <sup>ab</sup>	43.02 <sup>a</sup>	1.792	**
KMP1	51.46 <sup>b</sup>	51.27 <sup>b</sup>	52.13 <sup>ab</sup>	52.96 <sup>ab</sup>	53.87 <sup>a</sup>	0.529	**
KMP2	43.37	42.85	43.36	43.99	44.47	0.657	ÖD
KMP3	39.51	38.67	39.08	39.80	40.59	0.611	ÖD

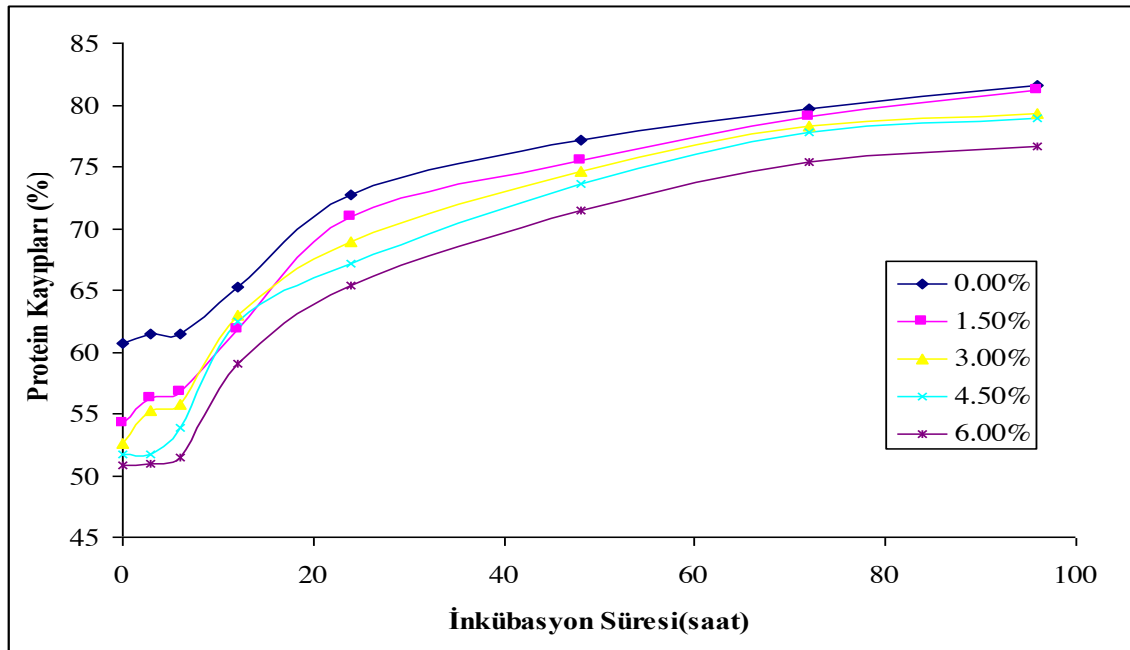
Aynı harflere sahip ve aynı satırda yer alan ortalamalar arasında fark yoktur ( $P < 0.05$ ), SHO: Standart hata ortalaması, ÖD: Önemli değil,  $P < 0.05$ , \*\*  $P < 0.01$ , \*\*\*  $P < 0.001$ , IS: İnkubasyon süresi (saat), a: kolay parçalan veya fermente olan kısım, b: yavaş fermente olan kısım, c: b'nin fermente olma hızı (%), KMP1: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi ( $r$ ) 0.02 olduğunda kuru maddenin etkin yıkılabilirlik derecesi (%), KMP2: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi ( $r$ ) 0.05 olduğunda kuru maddenin etkin yıkılabilirlik derecesi (%), KMP3: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi ( $r$ ) 0.08 olduğunda kuru maddenin etkin yıkılabilirlik derecesi (%)

Farklı “ $r$ ” değeri kullanılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen kuru maddenin etkin yıkılabilirlikleri (KMP1, KMP2, KMP3) Çizelge 2’de verilmiştir.

Yemlik keçiboynuzu kırığının çayırotu silajlarının etkin kuru madde parçalanabilirliklerinden KMP1 önemli derecede etkilerken, KMP2 ve KMP3 etkilememiştir. KMP1 en yüksek %6 oranında yemlik keçiboynuzu katılan çayırotu silajında bulunmuştur.

### Yemlik Keçiboynuzu Kırığı İlavesinin Çayır Silajlarının Rumen *In situ* Ham Protein Parçalanabilirliğine Etkisi

Yemlik keçiboynuzu kırığının çayırotu silajının proteininin rumende parçalanmasına olan etkisi Şekil 3’de verilmiştir. Genel olarak bakıldığında katkı maddesinin artmasıyla birlikte rumende proteinlerin parçalanması azalmıştır. Başka bir ifadeyle keçiboynuzu kırığının eklenmesi protein yıkımını azaltmıştır.

Şekil 3. Yemlik keçiboynuzu kırığının ilavesinin çayırotu silajının *in situ* ham protein kayıplarına etkisi

Yemlik keçiyoynuzu kırığının çayır otuna eklenmesiyle oluşan silajların rumende ham protein parçalanmasına etkisi Çizelge 4'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yemlik keçiyoynuzu kırığının eklenmesi parçalanma hızına etki etmemişken, kolay ve yavaş

parçalanmış kısmı önemli derecede etkilemiştir. Katkı maddesinin artmasıyla birlikte etkin protein yıkımı azalmıştır. Bunun neticesinde oluşan silajların yemlik keçiyoynuzu kırığı ilavesiyle bypass protein miktarını önemli derecede arttırmıştır.

**Çizelge 4.** Yemlik keçiyoynuzu kırığı ilavesinin çayırotu silajı proteinin rumende parçalanmasına etkisi

Parametre	Silaj Grupları (Yemlik keçiyoynuzu kırığı katkısı %)						SHO	Ö.S
	%0	%1.5	%3.0	%4.5	%6.0			
c	0.028	0.032	0.037	0.034	0.030	0.006	ÖD	
a	59.36 <sup>c</sup>	53.34 <sup>b</sup>	52.14 <sup>b</sup>	50.18 <sup>a</sup>	49.01 <sup>a</sup>	0,582	***	
b	23.74 <sup>b</sup>	29.03 <sup>a</sup>	28.32 <sup>a</sup>	29.77 <sup>a</sup>	29.76 <sup>a</sup>	0.822	**	
PP1	73.19 <sup>a</sup>	71.06 <sup>b</sup>	70.19 <sup>bc</sup>	68.92 <sup>c</sup>	66.7 <sup>d</sup>	0.447	***	
PP2	67.89 <sup>a</sup>	64.57 <sup>b</sup>	63.93 <sup>bc</sup>	62.19 <sup>c</sup>	60.10 <sup>d</sup>	0.618	***	
PP3	65.53 <sup>a</sup>	61.57 <sup>b</sup>	60.91 <sup>b</sup>	59.05 <sup>c</sup>	57.10 <sup>d</sup>	0.551	***	
Bypass P1	26.80 <sup>d</sup>	28.93 <sup>c</sup>	29.80 <sup>bc</sup>	31.09 <sup>b</sup>	33.28 <sup>a</sup>	0,446	***	
Bypass P2	32.10 <sup>d</sup>	35.42 <sup>c</sup>	36.07 <sup>bc</sup>	37.77 <sup>b</sup>	39.92 <sup>a</sup>	0,610	***	
Bypass P3	34.46 <sup>d</sup>	38.42 <sup>c</sup>	39.08 <sup>c</sup>	40.94 <sup>b</sup>	42.89 <sup>a</sup>	0,551	***	

abc Aynı üst simgeye sahip ve aynı satırda yer alan ortalamalar arasında fark yoktur ( $P<0.05$ ), SHO: Standart hata ortalaması, ÖS: Önem seviyesi,  $P<0.05$ , \*\*  $P<0.01$ , \*\*\*  $P<0.001$ , a: kolay parçalan protein, b: yavaş parçalan protein, c: b'nin parçalanma veya fermente olma hızı (%), PP1: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi (r) 0.02 olduğunda proteinin etkin yıkılabilirlik derecesi (%), PP2: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi (r) 0.05 olduğunda proteinin etkin yıkılabilirlik derecesi (%), PP3: Rumen içeriğinin Rumen çıkış sabitesi (r) 0.08 olduğunda proteinin etkin yıkılabilirlik derecesi (%), Bypass P1: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi (r) 0.02 olduğunda hesaplanan bypass protein miktarı (%), Bypass P2: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi (r) 0.05 olduğunda hesaplanan bypass protein miktarı (%), Bypass P3: Rumen içeriğinin rumenden çıkış sabitesi (r) 0.08 olduğunda hesaplanan bypass protein miktarı (%)

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut çalışmanın sonuçlarına bakıldığında, yemlik keçiyoynuzu kırığı çayır silajının *in vitro* ve *in situ* koşullardaki parçalanmasını önemli derecede etkilemiştir. Yemlik keçiyoynuzu kırığının çayır silajının proteinin rumende aşırı parçalanmasını önlediği için silaj katkı maddesi olarak kullanılmasının mümkün olduğu söylenebilir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu katkı maddesinin çayırotunun silolanmasında kullanıldığında, hayvanların yem

tüketimini ve *in vivo* sindirim denemesini yaparak hayvansal üretime olan katkısının da belirlenmesine ihtiyaç vardır.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2012/4-6 Doktora projesi olarak desteklenmiştir. Çalışmamıza sağlamış oldukları desteklerden ve finansmandan dolayı teşekkür ederiz

## KAYNAKLAR

- AOAC., 1990. Official method of analysis. Association of official analytical chemists 15th.edition, s. 66 Washington DC, USA,
- Davies, D.R., Merry, R.J., Willams, A.P., Bakewell, E. L., Leemans, D.K., Tweed, J. K. S., 1998. Proteolysis during ensilage of forages varying in soluble sugar content. Journal of Dairy Science, 81: 444-453.
- Givens, D. J., Rulquin, H., 2004. Utilization by ruminants of nitrogen compounds in silage based diets. Animal Feed Science and Technology, 114: 1-18.

- Kamalak, A., Özoğul, F., Çalışlar, S., Canbolat, O., 2012. Silaj katkı maddesi olarak yemlik keçiyoynuzu kırığının yonca silajının kompozisyonuna, koyunlarda yem tüketimine, sindirim derecesine ve rumen fermantasyonuna etkisi Tubitak Proje Raporu. No.110 O 397, s.1: 74.
- Menke, K.H., Raab, L., Salewski, A, Steingass, H., Fritz D, Schneider W., 1979. The estimation of the digestibility and metabolisable energy content of ruminant feedingstuff from the gas production when they are incubated with rumen liquor. Journal of Agricultural Science, 93:217-222.

- Menke, K.H., Steingass, H., 1988. Estimation of the energetic feed value from chemical analysis and *in vitro* gas production using rumen fluid. *Animal Resources and Development*, 28:7 – 55.
- Muck, R.E., Buxton, D., Muck, R., Harrison, J., 2003. Post harvest factors affecting ensiling. *Silage and Technology*. Asa-Cssa-Sssa, Madison, WI. 42: 251-304.
- Ørskov, E.R., McDonald I., 1979. The estimation of protein degradability in the rumen from incubation measurements weighted according to rate of passage. *Journal of Agricultural Science (Camb)*, 92: 499-503.
- Pitt, R. E., 1990. The probability of inoculant effectiveness in alfalfa silages. *American Society of Agricultural Engineering*, 33: 1771-1778.
- Raques, C.A., Smith, D., 1966. Some non-structural carbohydrates in forage legume herbage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 14(4): 423-426.
- Singh, K., Honig, H., Wermke, M., Zimmer, E., 1996. Fermentation pattern and changes in cell wall constituents of straw-forage silages, straw and partners during storage. *Animal Feed Science and Technology*, 61: 137-153.
- Tamminga, S., 1992. Nutrition management of dairy cows as a contribution to pollution control. *Journal of Dairy Science*, 75: 345-357.
- Waldo, D.I., 1985. Nutritional value of legumes preserved as silage. In. *Forage legumes for energy efficient animal production*. Proc. Trilateral Workshop, Plamerston North, New Zealand. 30. April- 4 May. 1985USDA-ARS, Washington, DC.